

540397
23 JUN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058900 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 4/02, 133/26, 5/16, C08F 220/58, 220/28, B32B 27/30, C09K 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016971

(22) 国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-376813

2002年12月26日 (26.12.2002) JP

特願 2003-190147 2003年7月2日 (02.07.2003) JP

特願 2003-190148 2003年7月2日 (02.07.2003) JP

特願 2003-360906

2003年10月21日 (21.10.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 東セロ株式会社 (TOHCELLO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目3番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡崎 光樹

(OKAZAKI, Kouju) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 関 亮一 (SEKI, Ryouiti) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中塚 史朗 (NAKATSUKA, Shiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中村 修 (NAKAMURA, Osamu) [JP/JP]; 〒306-0213 茨城県猿島郡総和町北利根9番地 東セロ株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, IN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTIFOULING MATERIAL USING HYDROXYL GROUP-CONTAINING ACRYLAMIDE DERIVATIVE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 水酸基含有アクリルアミド誘導体を用いる防汚材料およびその用途

(57) Abstract: An antifouling material and an antifouling film can be produced by copolymerizing a composition containing an acrylamide derivative having at least one hydroxyl group in the molecule and a compound having at least two (meth)acryloyloxy group in the molecule. The antifouling material and antifouling film are excellent in hydrophilicity, and have such a characteristic that the surface is automatically cleaned (self-cleaned) with rain water or can be easily cleaned up even when a contaminant adheres thereto.

(57) 要約: 分子内に少なくとも1個の水酸基を有するアクリルアミド誘導体と分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含む組成物を共重合することにより、親水性に優れ、その表面に汚染物質が付着した場合も表面を雨水等で自己浄化(セルフクリーニング)、もしくは容易に清掃することが可能であるという特性を有する防汚性材料及び防汚フィルムを得ることができる。

WO 2004/058900 A1

明 細 書

水酸基含有アクリルアミド誘導体を用いる防汚材料およびその用途

5

技術分野

本発明は、防汚材料に関する。更に詳しくは、分子内に少なくとも1個の水酸基を有するアクリルアミド誘導体と分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを含む組成物を共重合して得られる共重合体からなる防汚材料に関する。

10

背景技術

外壁等に付着した汚れ（外気疎水性物質等）を降雨及び散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性（防汚染性）を有する親水化剤（高分子、44（5）、307頁、未来材料、2（1）、36-41
15 頁）及び防曇性を有する親水化剤が注目されている（東亜合成研究年報、T R E N D 2月号、39～44頁）。

親水化剤として有用な親水性を有する樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコールのような分子内に多数の水酸基が結合する樹脂が数多く知られている。これらの親水性を有する樹脂はその化学構造の相違により異なる特性
20 を示すため、それぞれの樹脂の特性に適した製品開発が行われている。

親水性を有する樹脂として、例えば、特開昭61-52号公報に記載されているN、N-ビス（ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、または特
公昭48-19295号公報に記載されている2，3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等の水酸基を有するアクリルアミド誘導体を用い
25 て得られるポリマーに関する報告もなされている。

特開昭61-52号公報には、N、N-ビス（ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドを単独または他の重合性単量体とともに重合させて得られる重合体または共重合体が排水清浄剤、血液抗凝固剤、血液検査用器具の表面

親水化剤として使用し得ることが記載されている。特開2001-206912号公報には、N、N-ビス（ヒドロキシエチル）アクリルアミドを電子線等の放射線で硬化して得られる硬化重合体が親水性を有し、この硬化重合体をインクジェット記録用紙に用いた場合に印字後のべたつきが減少することが報告されている。特公平07-4522号公報には、2, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミドと2-フェノキシエチルアクリレート

5 を重合させて透明な水分散性高分子化合物の水溶液を得たことが報告されている。

従来の防汚材料の多くは、表面に高い撥水性・疎水性を示す被膜を形成するものであったのに対し、被膜の表面を親水化することにより、外壁等に付着した汚れ（外気疎水性物質等）を降雨および散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性（防汚染性）を有する新たな防汚材料が種々提案されている。

10 従来のものであったのに対し、被膜の表面を親水化することにより、外壁等に付着した汚れ（外気疎水性物質等）を降雨および散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性（防汚染性）を有する新たな防汚材料が種々提案されている。

かかる防汚材料としては、透明な基材の表面に酸化チタン等の光触媒性酸化物とシリコーンまたはシリカとを有する組成物を積層した板状部材（WO96/29375号公報（要約、請求項3、5））、耐候性向上剤を含む基材の一方の面上に、該耐候性向上剤のブリードアウトを遮蔽するためのバリア層と、光触媒機能を有する金属酸化物を含む防汚層を順次積層してなる防汚フィルム（特開2002-120318号公報（請求項1））等の酸化チタン

15 化物とシリコーンまたはシリカとを有する組成物を積層した板状部材（WO96/29375号公報（要約、請求項3、5））、耐候性向上剤を含む基材の一方の面上に、該耐候性向上剤のブリードアウトを遮蔽するためのバリア層と、光触媒機能を有する金属酸化物を含む防汚層を順次積層してなる防汚フィルム（特開2002-120318号公報（請求項1））等の酸化チタン

20 等の光触媒性酸化物を用いた防汚材料あるいはポリオール、イソシアネート硬化剤およびオルガノシリケート化合物等のケイ素酸化物系の親水化剤の硬化物を積層してなる雨よけシート（特開2002-46243号公報（請求項2））等が提案されている。

しかしながら、前記の水酸基を有する線状構造または分子間の架橋度合いが低い架橋構造の親水性を有する樹脂は、水に対する溶解性が高いかまたは水に溶解しないが水を吸収してゲル状になりやすいため、セルフクリーニング性が要求される材料として使用するには充分とはいえない。

25 が低い架橋構造の親水性を有する樹脂は、水に対する溶解性が高いかまたは水に溶解しないが水を吸収してゲル状になりやすいため、セルフクリーニング性が要求される材料として使用するには充分とはいえない。

また、前記の光触媒機能を有する酸化チタン等の金属酸化物を含む防汚層

を有する防汚材料あるいはオルガノシリケート化合物等の親水化剤を積層してなる防汚材料は親水性だけでなく親油性も持ち合わせているため、カーボンブラックのような燃焼生成物や、排気ガス中に含まれる油分、都市煤塵、粘土粒子のような無機質物質の汚染物質に対しては十分な防汚性能を発揮せず、表面に付着した汚染物質が雨水等で容易に除去されない虞、すなわちセルフクリーニング効果が充分でない場合がある。

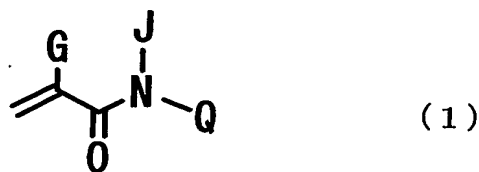
発明の開示

本発明は、カーボンブラックのような燃焼生成物や排気ガス中に含まれる油分等の汚染物質が付着した際にも、表面を自己浄化（セルフクリーニング）し、もしくは容易に清掃することの可能な防汚材料及び防汚フィルムを提供することを目的としている。

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討した結果、分子内に少なくとも1個の水酸基を有するアクリルアミド誘導体と分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを含む組成物を共重合して得られる共重合体が防汚材料として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は

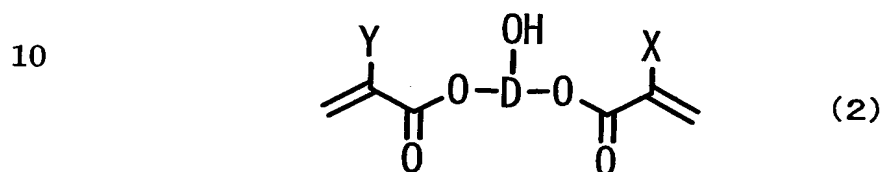
(1) 一般式 (1)



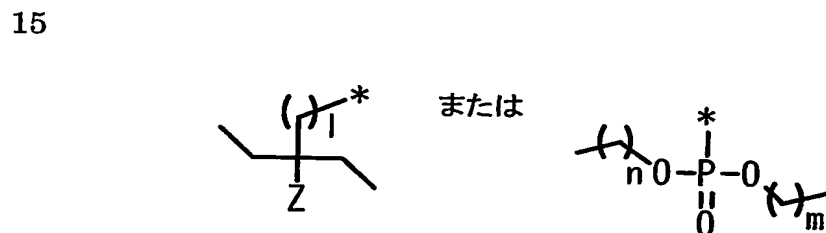
(式中、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせが同時に、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基とメチル基と

なる場合を除く。)で表される化合物と分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物とを含む組成物を共重合して得られる共重合体からなる防汚材料、

- 5 (2) 前記(1)記載の分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が下記の一般式(2)～一般式(5)で表される化合物から選択されるいずれかの化合物である前記(1)記載の防汚材料、



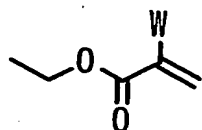
(式中、X、Yは、独立して水素原子又はメチル基を表し、Dは、



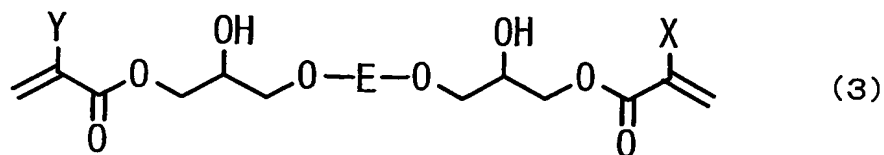
20 を表す。

i は 0 又は 1 を表し、 n, m は独立して 1 ~ 6 の整数を表す。

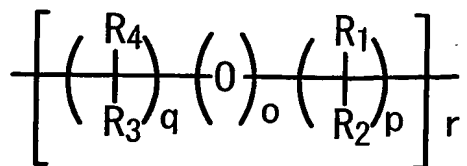
Zは水素原子又は



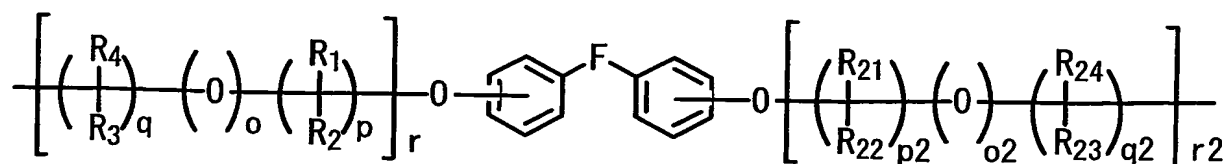
を表し、Wは水素原子又はメチル基を表す。＊は水酸基と結合する結合手を
25 表わす。)



5 (式中、Eは、



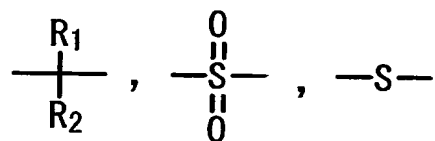
または



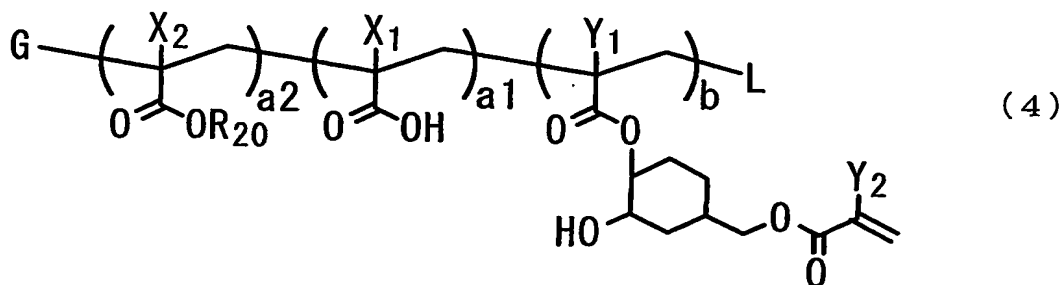
10

を表し、

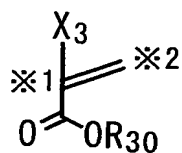
Fは、



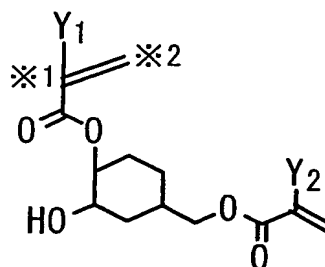
15 から任意に選ばれる1種を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$, $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ は独立して水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 o , $o2$ は0又は1、 p , q , r , $p2$, $q2$, $r2$ は独立して1～3の整数を表す。)



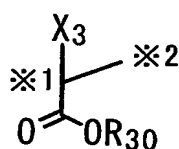
(式中、Gは



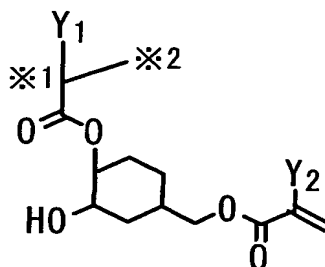
または



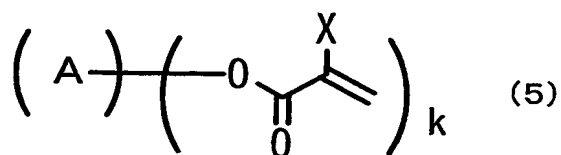
を表し、Lは



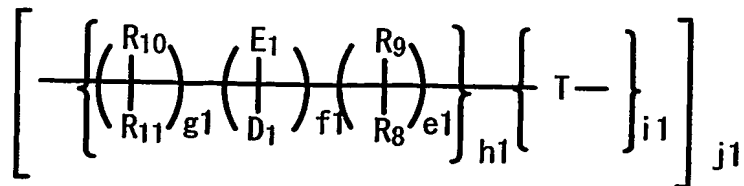
または



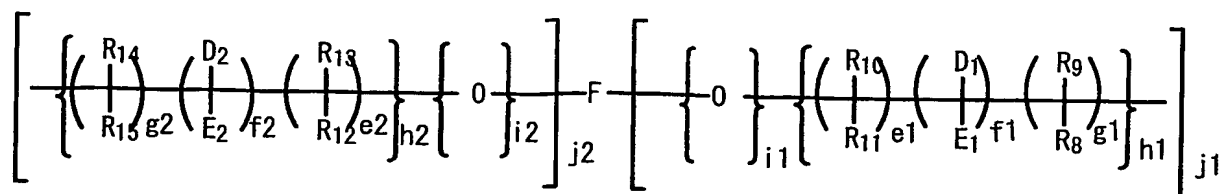
- 5 を表す。X₁、X₂、X₃、Y₁、及びY₂は、独立して水素原子又はメチル基を表し、R₂₀及びR₃₀は、独立して水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基を表す。a₁、a₂及びbは独立して1～1000の整数を表す。尚、※1及び※2は、上記一般式(4)で表される化合物におけるG及びLを除く残基と結合を形成することができる結合位置を表す。)
- 10



- 15 (式中、Aは、



- 20 または



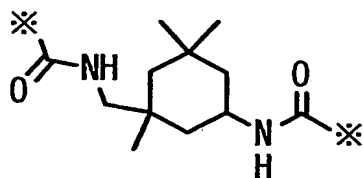
D_1 、 D_2 、 E_1 、 E_2 は独立して、水素原子、メチル基、エチル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表す。

- 5 $R_8 \sim R_{15}$ は独立して水素原子、メチル基を表す。 e_1 、 e_2 、 g_1 、 g_2 、 i_1 、 i_2 は独立して0～2の整数を表し、 f_1 、 f_2 、 h_1 、 h_2 、 j_1 、 j_2 は独立して1～4の整数を表す。 X は水素原子またはメチルを表し、 k は2～6の整数を表す。

T は、酸素原子及びエステル結合から選択される。

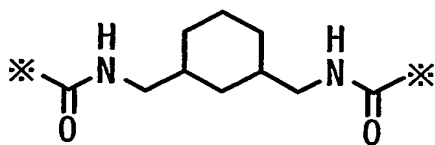
- 10 F は、酸素原子、エステル結合、及び次の一般式(6)ないし一般式(18)から選択される基を表す。

15

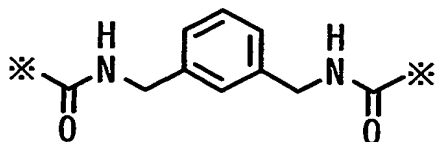


(6)

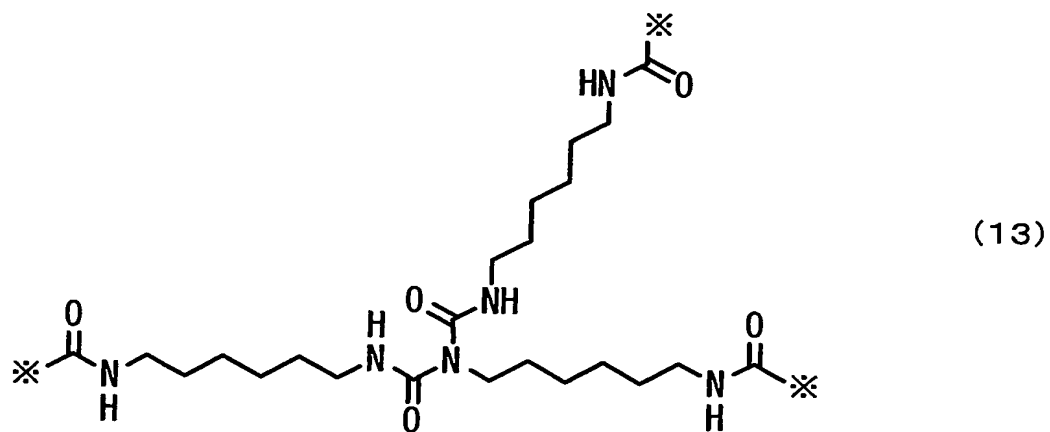
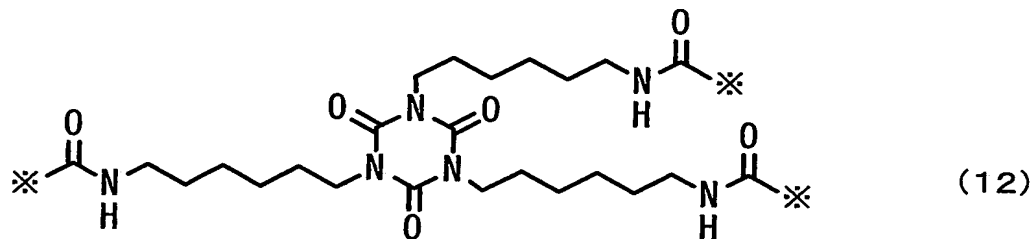
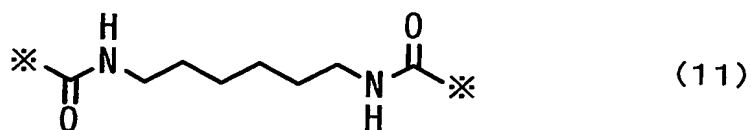
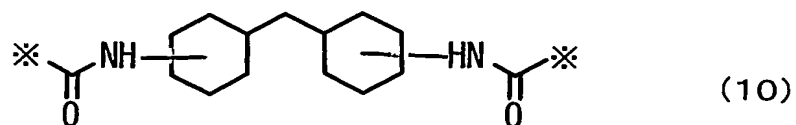
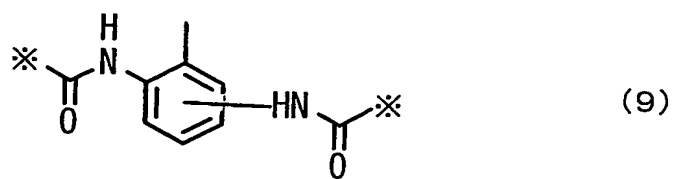
20



(7)

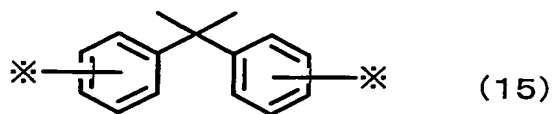


(8)

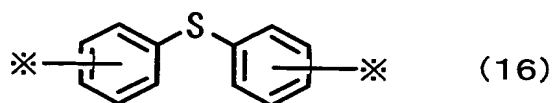




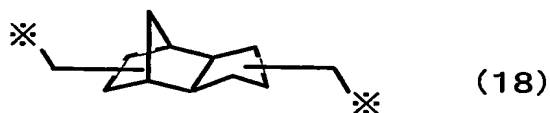
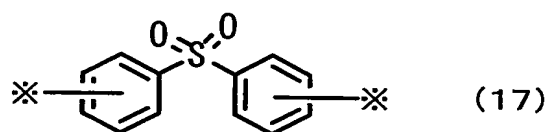
5



10



15

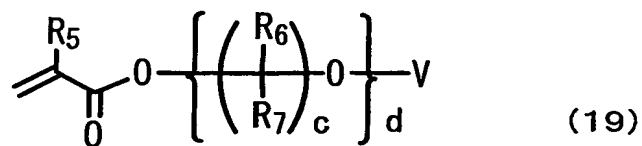


※は結合手を表わす。)

20

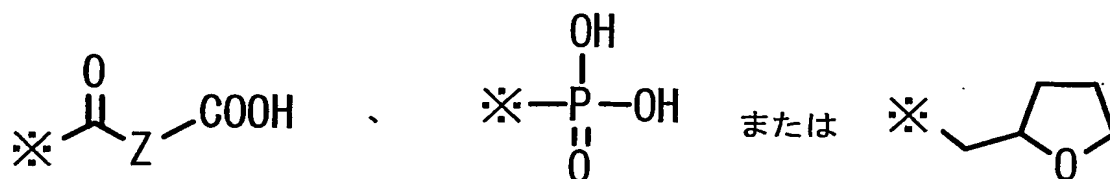
(3) 前記(1)記載の組成物に、さらに下記一般式(19)で表される化合物を含む組成物を共重合して得られる共重合体からなる防汚材料、

25



(式中、 R_5 は水素原子またはメチル基を表し、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 c は2~6の整数

を表し、dは0～3の整数を表す。Vは水素原子、メチル基、又は



を表し、Zは炭素数1～10のアルキレン基、炭素数4～10のシクロアル
5 キレン基、またはフェニレン基を表す。※は酸素原子と結合する結合手を表
わす。)

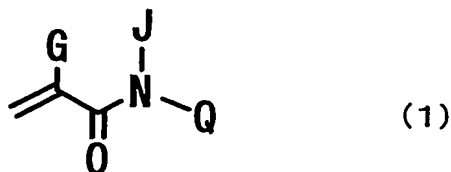
(4) 前記(2)記載の組成物を共重合して得られる共重合体の透明度値
10 が0.1～5.0である前記(2)記載の防汚材料、

(5) 前記(3)記載の組成物を共重合して得られる共重合体の透明度値
が0.1～5.0である前記(3)記載の防汚材料、

(6) 前記(3)記載の組成物を共重合して得られる共重合体、
15

(7) 前記(4)記載の組成物を共重合して得られる共重合体、

(8) 基材フィルムの片面に、一般式(1)で表される化合物と、分子内
に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を
20 有する化合物との共重合体からなる、水接触角が45度以下の重合体層が形
成されてなることを特徴とする積層フィルム；



(式中、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせが
5 同時に、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基とメチル基となる場合を除く。)、

(9) 上記基材フィルムの重合体層が形成されていない面に、粘着層を有してなることを特徴とする前記(8)記載の積層フィルム、
10

(10) 上記基材フィルムに積層された粘着層面に、剥離フィルムが積層されてなることを特徴とする前記(9)記載の積層フィルム、

(11) 上記水接触角が45度以下の重合体層の表面に剥離可能な保護層
15 が積層されてなることを特徴とする前記(8)～(10)の何れか1項に記載の積層フィルム、

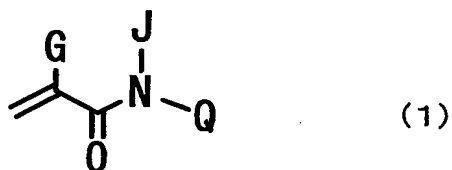
(12) 上記積層フィルムが、基材フィルムの片面に、一般式(1)で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)
20 アクロイルオキシ基を有する化合物とを含有する組成物からなる塗布層を形成した後、当該塗布層の表面に、塗布層に接する面の水接触角が55度以下のカバーフィルムを被覆し、次いで、該塗布層に放射線を照射することにより得られうるものであることを特徴とする前記(8)記載の積層フィルム、

(13) 前記(8)～(12)の何れか1項に記載の積層フィルムからなる防汚フィルム。
25

(14) 基材フィルムの片面に、一般式(1)で表される化合物と、分子

内に少なくとも 1 個の水酸基および 2 個以上の（メタ）アクロイルオキシ基を有する化合物とを含有する組成物からなる塗布層を形成し、該塗布層の表面を、塗布層に接する面の水接触角が 55 度以下のカバーフィルムで被覆した後、放射線を照射して組成物塗布層を共重合させることを特徴とする積層フィルム

5 フィルムの製造方法；



10

（式中、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせが同時に、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基とメチル基となる場合を除く。）、

15

（15） 上記カバーフィルムが、組成物塗布層と接する面にビニルアルコール系重合体からなる層を有するフィルムであることを特徴とする前記（14）記載の積層フィルムの製造方法、

20

（16） 上記基材フィルムの他の片面に、粘着層を有することを特徴とする前記（14）または（15）記載の積層フィルムの製造方法、

（17） 上記粘着層面に剥離フィルムを積層してなることを特徴とする前記（16）記載の積層フィルムの製造方法、

25

（18） 積層フィルムが防汚フィルムである前記（14）～（17）の何れか 1 項に記載の防汚フィルムの製造方法、

(19) 前記(13)に記載の防汚フィルムからなる被覆材、

(20) 前記(13)に記載の防汚フィルムが表面に配置されてなること
5 を特徴とする防汚性部材、

(21) 前記(13)に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる案内板
もしくは標識、

10 (22) 前記(13)に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる外壁、

(23) 前記(13)に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる窓ガラス、
である。

15 図面の簡単な説明

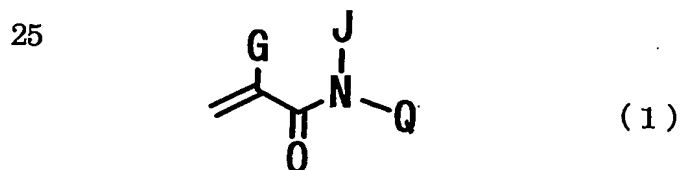
図1は、ループタック試験法の概略図を示す。

図2は、180度引き剥がし粘着力測定試験法の概略図を示す。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明について、さらに具体的に説明する。

本発明に係る防汚材料は、下記一般式(1)で表される化合物と、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物とを含む組成物を共重合して得られる共重合体からなる。



一般式(1)において、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、

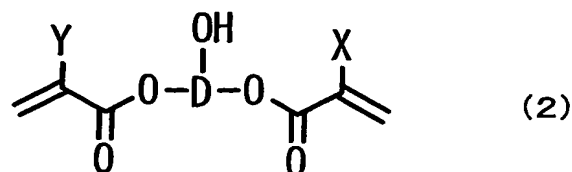
それぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせとして、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、またはメチル基とメチル基となることはない。

- 5 一般式(1)で表わされる化合物は公知化合物であり、特開昭61-52号公報、特公昭48-19295号公報、特開2001-206912号公報等に記載された方法により製造することができる。一般式(1)で表わされる化合物に属するN-メチロールアクリルアミドは市販品を入手することができる。
- 10 一般式(1)で表わされる化合物のなかでも、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシーエチルー(メタ)アクリルアミド、3-ヒドロキシープロピルー(メタ)アクリルアミド、2,3-ジヒドロキシープロピルー(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ー(メタ)アクリルアミドは製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物
- 15 は単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

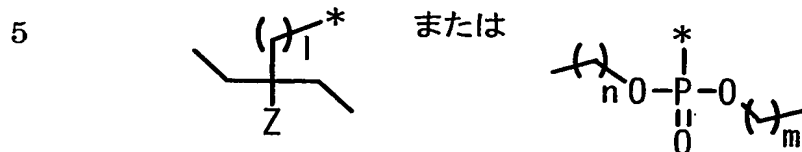
分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であり、(メタ)アクリロイル基は分子内に(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルチオ基、(メタ)アクリルアミド基として存在していても良い。これらのな

20 かでも、(メタ)アクリロイルオキシ基及び(メタ)アクリルアミド基が好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基が特に好ましい。

分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、一般式(2)乃至一般式(5)で表わされる化合物が挙げられる。



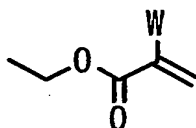
一般式(2)において、X、Yは、独立して水素原子又はメチル基を表し、
Dは、



を表す。

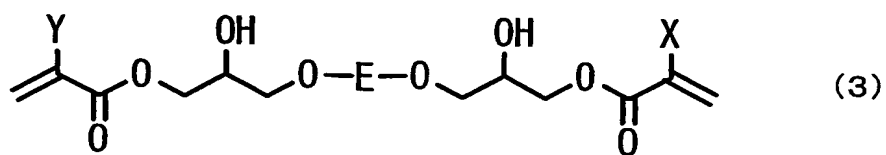
- 10 lは0又は1を表し、n、mは独立して1～6の整数、好ましくは2～4の整数、さらに好ましくは2～3の整数を表す。

Zは水素原子又は

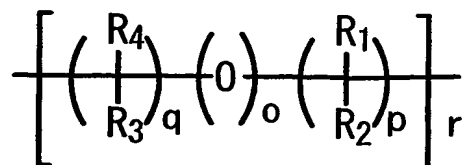


を表し、Wは水素原子又はメチル基を表す。*は水酸基と結合する結合手を

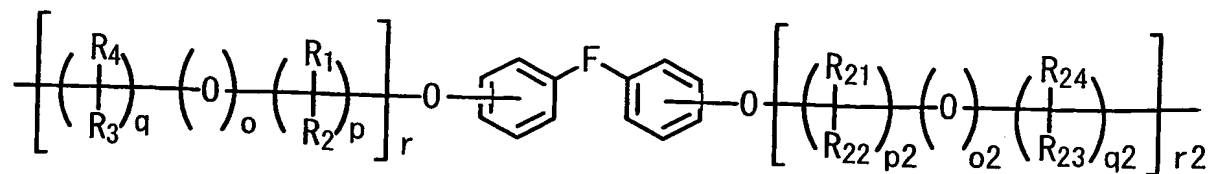
- 15 表す。



- 20 一般式(3)において、Eは、

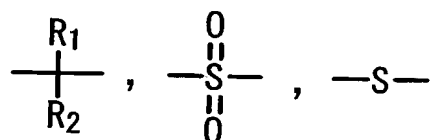


または



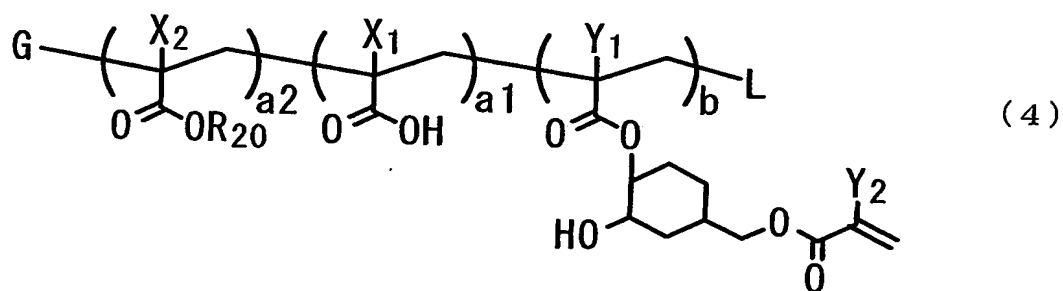
を表し、

Fは



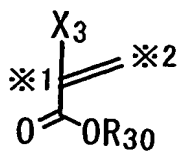
5

から任意に選ばれる1種を表す。 $R_1 \sim R_4$, $R_{21} \sim R_{24}$ は独立して水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。 o , $o2$ は0又は1、 p , q , r , $p2$, $q2$, $r2$ は独立して1～3の整数を表す。

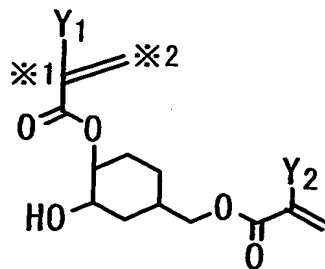


10

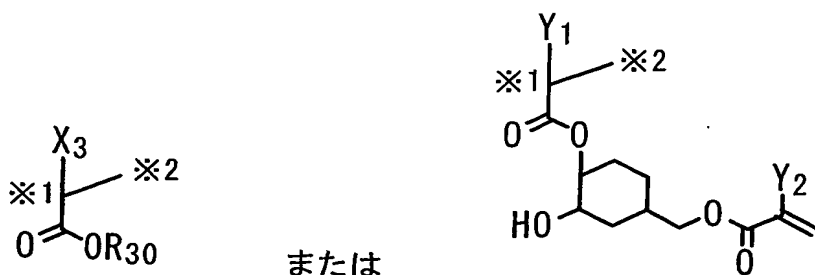
一般式(4)において、Gは



または

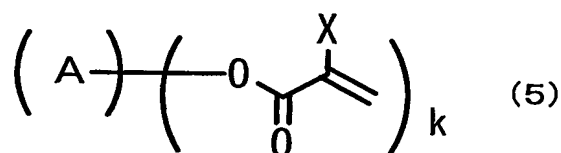


15 を表し、Lは



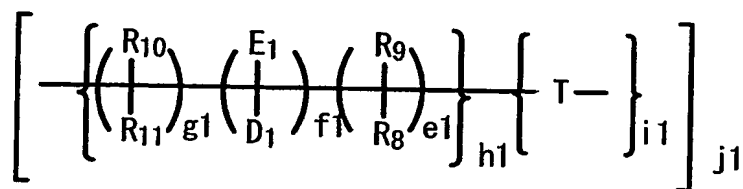
- を表す。X₁、X₂、X₃、Y₁、及びY₂は、独立して水素原子又はメチル基を表し、R₂₀及びR₃₀は、独立して水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基を表す。a₁、a₂及びbは独立して1～1000の整数、好ましくは1～300の整数、さらに好ましくは1～100の整数を表す。尚、※1及び※2は、上記一般式(4)で表される化合物におけるG及びLを除く残基と結合を形成することができる結合位置を表す。

10

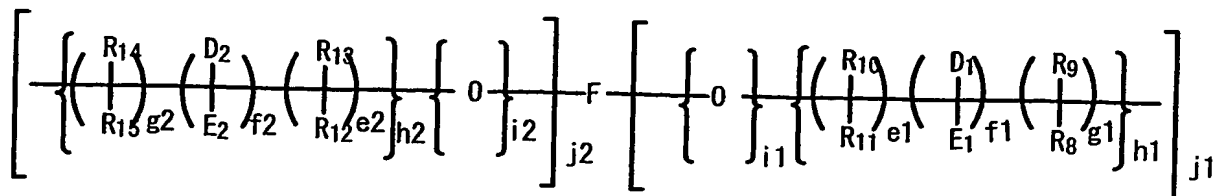


一般式(5)においてAは、

15



20 または

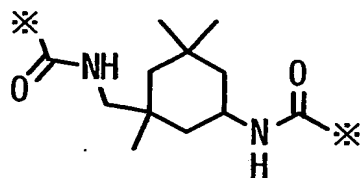


を表す。ただし、 D_1 、 D_2 、 E_1 、 E_2 は独立して、水素原子、メチル基、エチル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表す。 $R_8 \sim R_{15}$ は独立して水素原子、メチル基を表す。 e_1 、 e_2 、 g_1 、 g_2 、 i_1 、 i_2 は独立して0～2の整数を表し、 f_1 、 f_2 、 h_1 、 h_2 、 j_1 、 j_2 は独立して1～4の整数、好ましくは1～3の整数、さらに好ましくは1～2の整数を表す。 X は水素原子またはメチルを表し、 k は2～6の整数、好ましくは2～4の整数、さらに好ましくは2～3の整数を表す。

T は、酸素原子及びエステル結合から選択される。

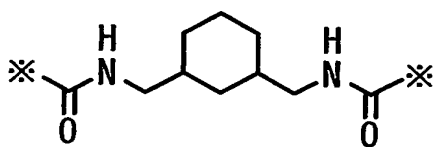
F は、酸素原子、エステル結合、及び次の一般式(6)ないし一般式(18)から選択される基を表す。

15

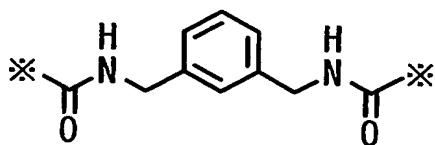


(6)

20

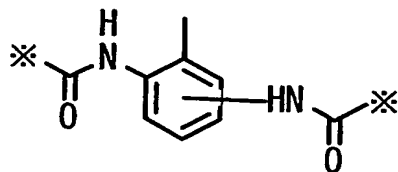


(7)

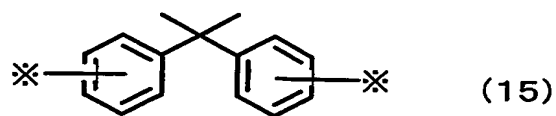
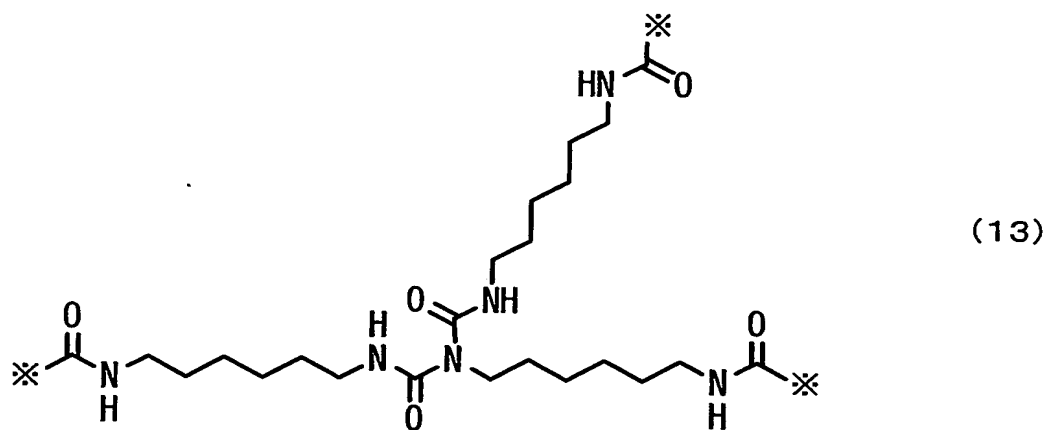
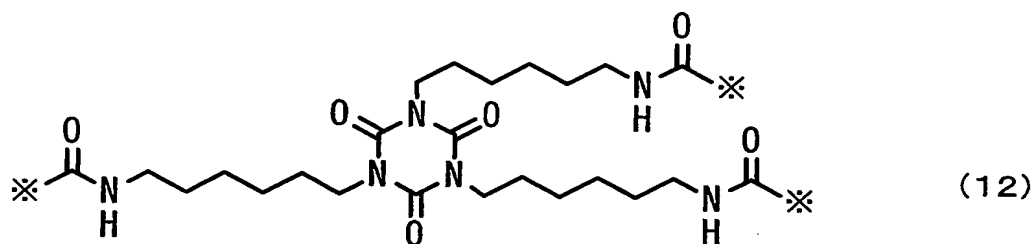
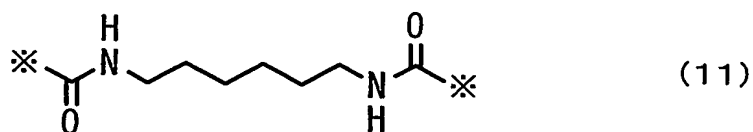
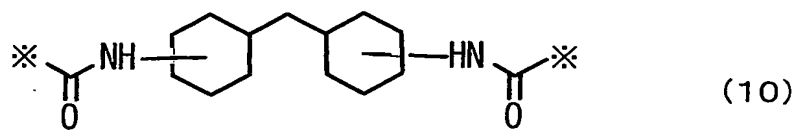


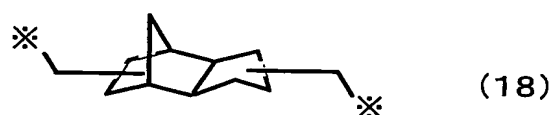
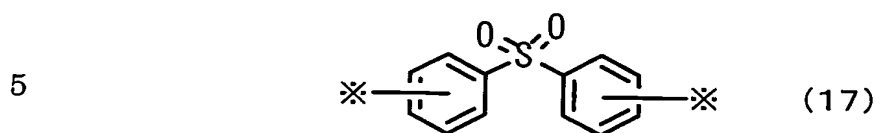
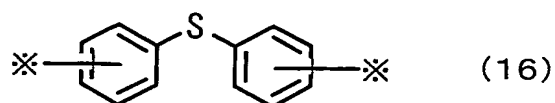
(8)

25



(9)





10

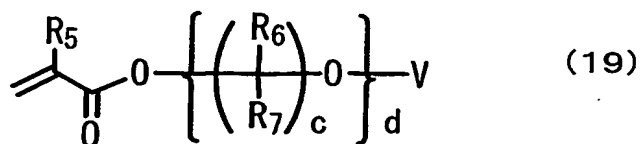
※は結合手を表わす。

一般式(2)～一般式(5)で表わされる化合物は、公知の方法により製造することができるが、市販品として入手することもできる。また、上記化合物の中でも、分子内に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、かつ
15 つ少なくとも1個の水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

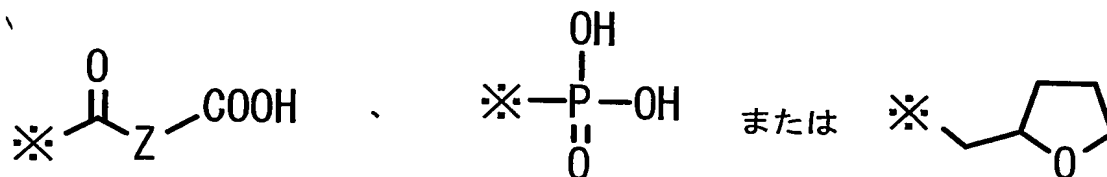
一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)～一般式(5)で表わされる化合物から選択される少なくとも1種の化合物とを含む組成物を共重合して得られる共重合体は防汚材料に好適に使用される。

一般式(1)で表わされる化合物と分子内に少なくとも2個の(メタ)ア
20 クリロイル基を有する化合物とを含む組成物に、さらに下記一般式(19)で表される化合物を含む組成物を共重合して得られる共重合体も本発明の防汚材料として好適に使用される。

25



(式中、 R_5 は水素原子またはメチル基を表し、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 c は2～6の整数を表し、 d は0～3の整数を表す。 V は水素原子、メチル基、又は



5

を表し、 Z は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数4～10のシクロアルキレン基、またはフェニレン基を表す。※は酸素原子と結合する結合手を表わす。)

一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)～一般式(5)で表される化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物と、一般式(19)で表される化合物との組成物を共重合して得られる共重合体は防汚材料として好ましい。

一般式(1)で表される化合物と一般式(2)～一般式(5)で表される化合物から選択されるいずれか1種の化合物とを共重合して得られる共重合体の透明度値、又は一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)～一般式(5)で表される化合物から選択される2種以上の化合物とを共重合して得られる共重合体の透明度値が0.1～5.0であると、得られる共重合体及びこれからなる防汚材料の透明性が向上するため好ましい。透明度値は0.1～4.0であるとより好ましく、0.1～3.0であると特に好ましい。このような共重合体は、クリアーコート、光学材料、透明建築材料又は透明フィルム等の透明性が要求される防汚材料に好適に使用される。

また、一般式(1)で表される化合物と分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と一般式(19)で表される化合物とを共重合して得られる共重合体の透明度値が0.1～5.0であると、得られる共重合体及びこれからなる防汚材料の透明性が向上するため好ましい。透明度

値は0.1～4.0であるとより好ましく、0.1～3.0であると特に好ましい。

一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)～一般式(5)で表わされる化合物から選択される少なくとも1種の化合物と、一般式(19)で表
5 される化合物とを共重合して得られる、透明度値が0.1～5.0である共重合体もクリアーコート、光学材料、透明建築材料又は透明フィルム等の透明性が要求される防汚材料に好適に使用される。

なお、本発明における透明度値とは、以下の計算式で算出された数値のことである。

10

$$\begin{aligned} \text{透明度値} = & (-0.001a_1 + 0.007a_2 + 0.002a_3) + (0.142b_1 - 0.108b_2 - 0.615b_3) \\ & + (-0.105c_1 + 0.038c_2 + 0.652c_3) + (0.270d_1 + 0.044d_2 + 0.382d_3) \\ & + (0.061e_2 - 0.426e_3) + (0.058f_1 - 0.064f_2 - 0.034f_3) \\ & + (0.016h_1 - 0.017h_2 - 0.040h_3) + (-0.094k_1 + 0.673k_2 + 1.339k_3) \\ 15 & + 0.029 \end{aligned}$$

なお、前記の計算式中の各変数及び各パラメーターの詳細は次に示すとおりである。

下記において、化合物Iとは、一般式(1)で表される化合物を示し、化
20 合物II-1は、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、好ましくは一般式(2)～(5)から選択される化合物を示し、化合物II-2は一般式(19)で表される化合物を示す。化合物II-1および化合物II-2がともに用いられている系では、上記透明度値は化合物I、化合物II-1および化合物II-2を共重合して得られる共重合体の透明度値である。
25 また、化合物II-2が使用されていない系では、化合物II-2に由来する物性はすべて0(ゼロ)として計算する。

a1: 化合物Iの溶解度パラメーター

a2: 化合物II-1の溶解度パラメーター

- a3 : 化合物 II-2 の溶解度パラメーター
b1 : 化合物 I の密度
b2 : 化合物 II-1 の密度
b3 : 化合物 II-2 の密度
- 5 c1 : 化合物 I の双極子モーメント
c2 : 化合物 II-1 の双極子モーメント
c3 : 化合物 II-2 の双極子モーメント
d1 : 化合物 I の ClogP－化合物 II-1 の ClogP
d2 : 化合物 II-1 の ClogP－化合物 II-2 の ClogP
- 10 d3 : 化合物 II-2 の ClogP－化合物 I の ClogP
e2 : 化合物 II-1 の架橋可能官能基数
e3 : 化合物 II-2 の架橋可能官能基数
f1 : 化合物 I の量 $\times 10 /$ (化合物 I の量 + 化合物 II-1 の量 + 化合物 II-2 の量)
f2 : 化合物 II-1 の量 $\times 10 /$ (化合物 I の量 + 化合物 II-1 の量 + 化合物 II-2
15 の量)
f3 : 化合物 II-2 の量 $\times 10 /$ (化合物 I の量 + 化合物 II-1 の量 + 化合物 II-2
の量)
h1 : 化合物 I の表面張力
h2 : 化合物 II-1 の表面張力
- 20 h3 : 化合物 II-2 の表面張力
k1 : 化合物 I の OH 基数
k2 : 化合物 II-1 の OH 基数
k3 : 化合物 II-2 の OH 基数

25 溶解度パラメーター

溶解度パラメーターは、物性予測プログラム CHEOPS ver. 4.0 (MillionZillion 社) にて各化合物について計算する。単位は $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。

密度

同じく CHEOPS ver. 4.0 (MillionZillion 社) にて各化合物について計算し、単位を g/cm^3 に換算する。

5 ClogP

ClogP は、CS Chem3D Ultra ver. 7.0.0 (CambridgeSoft 社) の logP 予測プログラムを用いて各化合物について化学構造式から計算する。

双極子モーメント

- 10 CAChe (富士通社) に装入されている MOPAC ver. 2.20 CAChe の PM3 法により各化合物について計算する。

架橋可能官能基数

化合物分子中の (メタ) アクリロイル基数を架橋可能官能基数とする。

15

表面張力

CHEOPS ver. 4.0 (MillionZillion 社) を用いて、各化合物について構造式に基づき計算する。単位は mN/m である。

20 OH 基数

化合物 1 分子中の OH 基の数である。

- 尚、何れのパラメーターの計算においても、それぞれの化合物群 (I、II-1、及び II-2) の中に化合物が複数ある場合、各化合物の配合比における加重平均値を計算式に入れる。
- 25

一般式 (2) ~ 一般式 (5) で表わされる化合物の中で、前記の透明度値が 0.1 ~ 5.0 である共重合体を与える化合物を挙げるならば、例えば、1-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ-ブ

ロパン、2-ヒドロキシプロピル-1, 3-ジ(メタ)アクリレート、ペン
タエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ビス[4-{6-(メタ)アク
リロイルオキシ-5-ヒドロキシ-2-メチル-3-オキサヘキシル-オキ
シ}フェニル]-1, 1-プロパン、1, 10-ジ(メタ)アクリロイルオキ
5 シ-2, 9-ジヒドロキシ-4, 7-ジオキサデカン、サイクロマーP(商
品名、ダイセル化学工業)が挙げられる。

一般式(19)で表される化合物の中で、前記の透明度値が0.1~5.0
となる共重合体を与える化合物を挙げるならば、例えば、(メタ)アクリル
酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル
10 (メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-
ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチ
ル-コハク酸、(メタ)アクリロイルオキシエチル-ヘキサヒドロフタル酸、
(メタ)アクリロイルオキシエチル-リン酸が挙げられる。

前記の各組成物中の各化合物の混合比は、特に制限されない。前記の各組
15 成物中の各化合物の混合比は、これを共重合して得られる共重合体に要求す
る特性に応じて適宜決定することができる。

例えば、一般式(1)で表される化合物と分子内に少なくとも2個の(メ
タ)アクリロイル基を有する化合物が重量比に換算して2:8~8:2の範
囲である組成物を共重合させることにより、水接触角が、例えば、5~45
20 度である共重合体を得ることができる。

前記の組成物を共重合させることにより本発明の共重合体を得られる。

前記の組成物を共重合する方法に制限はなく、公知の方法を使用できる。
通常、熱又は放射線を用いて重合反応を行うが、両者を併用することもできる。
前記の組成物の重合反応は大気下で行うこともできるが、窒素等の不活性ガ
25 ス雰囲気下で行うのが重合時間を短縮させる点で好ましい。前記の組成物の
共重合に際しては、通常、重合速度を向上させる目的で該組成物に公知の重
合開始剤を添加したり、粘度調整等のために溶媒を使用することもできる。

熱を用いて前記の組成物を共重合させる場合、通常、該組成物に有機過酸

化物等のラジカル発生剤を加え室温から300℃以下の範囲で加熱する。

放射線を用いて前記の組成物を共重合させる場合、用いる放射線としては、波長領域が0.0001～800nm範囲のエネルギー線であれば特に限定はされないが、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、可視光、紫外線、電子線等が挙げられる。用いる放射線は、前記の組成物中に含まれる化合物に応じて適宜選択することができるが、波長領域が400～800nmの範囲の可視光、500～400nmの範囲の紫外線および0.01～0.002nmの範囲の電子線が、取扱いが容易で一般的に普及しているので好ましい。重合反応に高いエネルギーが必要な場合等には、装置は高価だが電子線が用いられる場合が多い。また、前記の組成物を電子線で硬化させる場合、通常、重合開始剤は必要としない。

前記の組成物を紫外線で共重合させる場合、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤、又は光ラジカル重合開始剤等公知の光重合開始剤が用いられ、中でも光ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

好ましく用いられる光重合開始剤としては、例えば、ダロキュアー1173（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、イルガキュアー651（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イルガキュアー500（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、エサキュアーKT55（ランベルティー社製）、エサキュアーKT0/46（ランベルティー社製）、エサキュアー1001（ランベルティー社製）が挙げられる。

これら光重合開始剤の使用量は、一般式（1）で表される化合物と分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物との合計重量に対して、もしくは一般式（1）で表される化合物と分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び一般式（19）で表される化合物との合計重量に対して、0.1～20wt%の範囲が好ましく、0.5～10wt%の範囲であればより好ましく、1～5wt%の範囲であればさらに好ましい。

例えば、重合阻害物質である酸素が存在する大気下において、紫外線を用いて前記の組成物を共重合する場合、開始剤と重合促進剤を併用する形態が好ましい。

- 重合促進剤としては、例えば、一般式（１）で表される化合物以外のN，
5 N－二置換アミノ基を有する化合物、メルカプト基を有する化合物、エーテル構造を有する化合物が挙げられる。

なかでも一般式（１）で表される化合物以外のN，N－二置換アミノ基を有し尚且つ分子内に炭素－炭素二重結合を有する化合物が、重合度又は重合速度を向上せしめ、さらに自身のブリードアウトも回避できる点で好ましい。

- 10 例えば、N，N－ジメチルアミノ－エチルー（メタ）アクリレート、N－（メタ）アクリロイル－モルホリンが挙げられる。

これら重合促進剤は、単独で、又は２種以上を組み合わせ用いることもできる。

- 重合促進剤の使用量は、一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも
15 とも２個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物との合計重量に対して、もしくは一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも２個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物及び一般式（１９）で表される化合物との合計重量に対して、0.5～20wt%の範囲が好ましく、1～10wt%の範囲であればさらに好ましい。

- 20 前記の組成物を共重合するに際しては必要に応じて溶媒を使用することができる。

好ましく用いられる溶媒としては、例えば、水、メタノール等の低級アルコール、水と低級アルコールの混合物等の極性溶媒が挙げられる。

- 25 溶媒の使用量は特に制限はなく、経済性等を考慮して適宜その使用量を決定することができる。

前記の組成物を種々の形状の鋳型内で共重合させることにより、種々の形状の成形体を得ることができる。前記の組成物を用いてフィルムを作成し、このフィルムを対象物の表面に貼付することもできる。また、前記の組成物

を基材表面に塗布した後、共重合させて基材表面にフィルム状の膜を形成することもできる。基材表面には必要に応じてコロナ処理等の表面処理を施すこともできる。

本発明の共重合体は、親水性及び帯電防止性を有するため、親水性材料として用いることができる。本発明の共重合体のなかでも、水接触角が5～45度である共重合体は特にセルフクリーニング性を必要とする防汚材料に用いることができる。この場合、分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物は、さらに少なくとも1個の水酸基を有することが好ましい。

また、水接触角が5～20度である共重合体は防曇性を必要とする防曇材料及び帯電防止材料に用いることができる。

例えば、防汚材料、防曇材料、及び帯電防止材料としては、建築材料、建築材料の被覆材料、家具材料、家具材料の被覆材料、熱交換機等の冷却フィン材料、熱交換機等の冷却フィンの被覆材料、眼鏡、コンタクトレンズ、ゴーグル等の光学材料、光学材料の被覆材料、建築物及び車両等の窓材料、窓材料及び鏡材料の被覆材料、水道配管等の土木材料、土木材料の被覆材料、飛行機、船舶の内装材料、飛行機、船舶の内装材料の被覆材料、自動車等の車両材料、車両材料の被覆材料、流し台、食器等の台所用品の材料、台所用品の被覆材、風呂場材料及びその被覆材料、化粧品容器材料及びその被覆材料、照明器具材料及びその被覆材料、電化製品材料及びその被覆材料、フォトレジスト及びインクジェット記録版等の記録印刷材料、セメント添加剤、繊維処理材料、帯電防止材料及等が挙げられる。

前記の組成物は、対象物の表面の塗装に使用する塗料として用いることもできる。

前記の組成物には、必要に応じて他の重合性化合物、内部離型剤等の添加剤を添加することもできる。例えば、樹脂の屈折率を向上させるための共重合成成分としての硫黄原子を有する重合性化合物、殺菌・抗菌性を付与するための銀、リチウム等の金属塩、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩等の有機金

属塩、ヨウ素及びヨードニウム塩を前記の組成物に添加することができる。

上記の共重合体は、特に基材フィルム上に重合体層として積層して、積層フィルムとして用いることが好ましい。

本発明の積層フィルムを構成する基材フィルムとしては、熱硬化性樹脂、

- 5 熱可塑性樹脂あるいは紙等からなるシート状またはフィルム状のものであれば制限はなく、不織布あるいは発泡体であってもよい。これら基材フィルムのなかでも、熱可塑性樹脂からなるフィルム状のものが透明性、成形性、機械的強度等に優れているので好ましい。

- 基材フィルムを形成する熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂、例
- 10 えば、ポリオレフィン（例：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 4-メチル・1-ペンテン、ポリブテン等）、ポリエステル（例：ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（例：ナイロン-6、ナイロン-66、ポリメタキシレンアジパミド等）、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、エチレン・酢酸ビニル共重合体もしくはその鹼化
- 15 物、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アイオノマー、あるいはこれらの混合物等を例示することができる。これらのなかでは、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等、延伸性、透明性が良好な熱可塑性樹脂が好ましい。また、熱可塑性樹脂からなる基材フィルムは、無延伸フィルムであっても、一軸ある
- 20 いは二軸延伸フィルムであっても良いが、二軸延伸フィルムが透明性、機械的強度等に優れるので好ましい。基材フィルムには耐候性を付与するために、基材フィルム中に公知の耐候安定剤、例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、オギザニリド系等の紫外線吸収剤を加えておくことが好ましい。

- 25 本発明に用いる基材フィルムは、一般式（1）で表される化合物と分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含有する組成物（さらにはこれらの単量体の重合体）との接着性（密着性）を改良するために、その表面を、たとえばコロナ処理、

火炎処理、プラズマ処理、アンダーコート処理等で表面活性化処理を行っておくことが好ましい。

基材フィルムには、一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とからなる組成物を積層しない面に、後述の粘着層を設けることもできるし、さらに粘着層の表面に剥離フィルムを設けることもできる。

一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含む組成物を共重合して得られる重合体層を積層した基材フィルムにおいて、該重合体層を積層していない面には粘着層を設けることができる。粘着層に用いる粘着剤は特に制限はなく、公知の粘着剤を用いることができる。粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルエーテルポリマー系粘着剤やシリコン粘着剤等が挙げられる。

アクリル系粘着剤としては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸２-エチルヘキシル（２HEMA）、アクリル酸ｎ-ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル主モノマーに凝集力調整剤としてアクリル酸メチル、酢酸ビニル、スチレン等を共重合したアクリル系ポリマーが挙げられる。

ゴム系粘着剤としては、例えば、ポリイソプレン系天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソプレン共重合ゴムなどの合成ゴムあるいは、スチレン・ブタジエンブロック共重合体およびスチレン・イソプレンブロック共重合体もしくはそれらの水添物、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体等の熱可塑性エラストマーに、タッキファイヤーとして低分子量のロジン誘導体樹脂を添加したものが挙げられる。

また、粘着剤として、ポリビニルメチルエーテルやポリビニルエチルエーテル、ポリイソブチルエーテル等のビニルエーテルポリマー系粘着剤や、メ

チルシリコンベースのシリコン粘着剤等も使用できる。

中でも、アクリル系粘着剤（重量平均分子量：60～200万程度）が基材フィルムへの密着性、耐候性、耐久性に優れているので好ましく、耐水性が優れる溶剤タイプが特に好ましい。また、粘着剤には、接着力を調整するため、エポキシ系化合物やイソシアネート化合物等の架橋剤や例えばフタル酸エステルやアジピン酸エステル等の可塑剤を添加しても良い。

前記のような粘着剤を塗布して形成された粘着層の表面には、剥離フィルムを積層することができる。剥離フィルムに制限はなく、種々公知の剥離フィルムを用いることができる。剥離フィルムの基材は、熱可塑性フィルムであつても紙であつてもよい。剥離フィルムの具体例としては、例えば、基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート（PET、厚さ：38 μ m）のコロナ処理面に硬化型ジメチルシリコン（白金系触媒）を積層したフィルムを例示できる。

本発明の積層フィルムは、前記基材フィルムの片面に、前記一般式（1）で表される化合物と前記分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物との組成物を共重合させることにより得られる重合体層を有しており、この重合体層の水接触角が45度以下である。なお、本発明において積層フィルムの水接触角は、製造した積層フィルムからカバーフィルムを剥離した直後の、このカバーフィルムによって保護されていた層の表面の水接触角である。この層の水接触角は、未反応の単量体の残存量、重合開始剤及び重合促進剤などの量によって異なり、通常は、この層の表面を水で洗浄すると未反応の単量体等が洗い流されて幾分高くなる傾向がある。なお、組成物の重合（架橋）が充分に行われている限り、水で一度洗浄した後は、この層の水接触角は大きくは変化しない。

基材フィルムの片面に重合体層を形成させる方法としては、前記一般式（1）で表される化合物と、前記分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを混合して組成物を調製し、この組成物を基材フィルムの一方向の面に塗布し、特定のカバーフ

フィルムを被覆した後、この組成物を硬化させることが望ましい。この場合において、組成物中における前記一般式（１）で表される化合物と、前記分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物との混合比は、一概に特定することはできないが、該組成物を後述する方法により共重合して得られる重合体層の水接触角が４５度以下となるような化合物の組み合わせおよびその混合比であれば制限はない。

例えば、前記一般式（１）で表される化合物と前記分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とからなる組成物として、N-（２，３-ジヒドロキシ-プロピル）-（メタ）アクリルアミドおよび 1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパンからなる組成物における、N-（２，３-ジヒドロキシ-プロピル）-（メタ）アクリルアミドおよび 1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパンの使用割合が重量で２～４：６～８の範囲である場合、水接触角４５度以下、好ましくは水接触角２０～４５度、特に好ましくは水接触角３０～４０度の重合体の層を基材フィルムに設けることができる。

一般式（１）で表される化合物と、分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含む組成物を共重合するに際しては、粘度調整等のために溶媒を使用することができる。溶媒としては、例えば、水、メタノール等の低級アルコール、水と低級アルコールの混合物等の極性溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は特に制限はなく、経済性等を考慮して適宜その使用量を決定することができる。

本発明の積層フィルムの厚さは用途により、適宜決め得るが、通常基材フィルムの厚さが１２～１００μm、好ましくは２５～８０μmの範囲、水接触角が４５度以下の重合体層の厚さが０．１～２０μm、好ましくは１～１０μmの範囲にある。

本発明の積層フィルムは、基材フィルムの他の片面（上記共重合体が積層されていない面）に粘着層を積層しておいてもよい。基材フィルムの他の片

面に粘着層を積層しておく、と、積層フィルムを防汚フィルムとして、看板、広告、案内板等の案内板、鉄道、道路等の標識、建物の外壁、窓ガラス等に容易に貼付することができる。粘着層の厚さは通常 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある。

- 5 本発明の積層フィルムは、粘着層面に剥離フィルムを積層しておいてもよい。粘着層面に剥離フィルムを積層しておくことにより、積層フィルムを輸送、保管、陳列等をする際に、積層フィルムの粘着層面が汚れるのを防ぐことができる。剥離フィルムの厚さは通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲にある。
- 10 本発明の積層フィルムは、後記の製造方法で用いるカバーフィルムを、前記一般式(1)で表される化合物と、前記分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物との組成物を共重合させてなる水接触角が 45 度以下の重合体層の保護層として積層フィルムを製造した後も積層しておく、と、積層フィルムを輸送、保管、陳列等
- 15 をする際に、水接触角が 45 度以下の重合体層が傷ついたり、汚れたりするのを防ぐことができる。カバーフィルムの厚さは通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にある。

- 本発明の積層フィルムは、前記基材フィルムの片面に、前記一般式(1)で表される化合物と前記分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の
- 20 (メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含有する組成物を塗布した後、必要に応じて乾燥し、該組成物からなる塗布層に前記放射線を照射して当該塗布層を形成する組成物を共重合させることにより製造することができる。

- 前記組成物からなる塗布層に放射線を照射するに際しては、該塗布層を、
- 25 該塗布層に接する面の水接触角が 55 度以下、好ましくは 50 度以下のカバーフィルムで被覆した後、放射線を照射することが望ましい。カバーフィルムで該塗布層を被覆する際には、該塗布層とカバーフィルムとの間に空気(酸素)を含まないように密着、即ち、組成物が酸素に触れないように空気を遮

断することが好ましい。酸素を遮断することにより、組成物を塗布した層中の一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを共重合させるに必要な光重合開始剤の量を少なくすることができ、且つ均一な重合体層が得られ、未反応の単量体等から生じる重合体層のベタツキを抑制することができるので好ましい。また、該塗布層とカバーフィルムとを密着させることにより、水接触角がより均一な重合体層が得られる。

前記組成物からなる塗布層をカバーフィルムで被覆して放射線を照射する場合は、水接触角が５５度以下、好ましくは５０度以下のカバーフィルムを用いる必要がある。カバーフィルムとして水接触角が５５度を越えるフィルムを用いた場合は、組成物を塗布した層中の一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを共重合させて得られる重合体層の水接触角が４５度を越え防汚性能が劣ったフィルムとなる。

基材フィルムの片面に前記組成物を塗布する方法としては、特に限定はされないが、例えば、エアーナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、グラビアオフセット、アークグラビアコーター、グラビアリバースおよびジェットノズル方式等のグラビアコーター；トップフィードリバースコーター、ボトムフィードリバースコーターおよびノズルフィードリバースコーター等のリバースロールコーター；５本ロールコーター、リップコーター、バーコーター、バーリバースコーター、ダイコーター等種々公知の塗工機を用いて、一般式（１）で表される化合物と分子内に少なくとも１個の水酸基および２個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とを含む組成物を０．１～２０μm、好ましくは１～１０μmとなるように塗布すればよい。溶媒で希釈した組成物を用いる場合は、乾燥状態で０．１～２０μm、好ましくは１～１０μmとなるように塗布した後、６０～１３０℃の温度で、１０秒～２分間乾燥する方法を例示できる。

積層フィルムの製造にカバーフィルムを用いる場合、カバーフィルムとし

ては、組成物に接する面の水接触角が55度以下のフィルムであれば制限はない。このようなカバーフィルムとしては、例えば、水接触角が55度以下の重合体、具体的にはポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系重合体；ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、前記一般式（1）で表される化合物と分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とからなる組成物を共重合させて得られる重合体等からなるフィルムが挙げられる。

なお、カバーフィルムは、前記ビニルアルコール系重合体等から得られる単層のカバーフィルムであっても、前記ビニルアルコール系重合体等と他のフィルムとの積層カバーフィルムであってもよい。ビニルアルコール系重合体等から得られる単層フィルムをカバーフィルムとして用いる場合は、一軸もしくは二軸延伸フィルムが剛性を有し、カバーフィルムを組成物からなる塗布層の表面に重ね合わせた時に空気が入り難いなど二次加工に優れているので好ましい。

積層カバーフィルムとしては、例えば、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエステルフィルムと、前記ビニルアルコール系重合体あるいは一般式（1）で表される化合物と分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物とからなる組成物を重合させて得られる水接触角が55度以下の重合体等との積層フィルムが挙げられる。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

組成物の重合反応、及び生成物の分析は、特に断りがない限り、室温で行った。

実施例1～60及び比較例1～3で得られた塗膜等の水接触角の測定は、協和界面科学社製CA-V型を用いて、室温（25℃）で測定し、測定対象材料上の水滴について、任意5点の測定結果の平均値を記載した。

また、実施例 1～60 及び比較例 1～3 で得られた塗膜等の粘着性は以下の 2 種類の試験方法によって評価した。

[ループタック試験；図 1 参照] (FINAT Test Method No. 9; FINAT Technical Handbook 6th edition, 2001)

- 5 片面に塗膜が形成されたフィルム（幅 25 mm）の塗膜側を SUS 304 プレート（鏡面仕上げ）の面に密着するように垂らして 30 秒間保持し、フィルムの自重で SUS 304 プレートに粘着剤の層を密着させた後、該フィルムを 30 mm/min の速度で引き上げた時の応力を測定する。

[180 度引き剥がし粘着力測定試験；図 2 参照] (JIS Z0234)

- 10 片面に塗膜が形成されたフィルム（幅 25 mm）の塗膜側とポリプロピレンシートを張り合わせた後、フィルムの上を荷重 2 Kgf のローラーを約 20 mm/sec の速度で 2 往復させる。次いで 5 分間静置した後、フィルムを粘着剤の層がない面が背中併せになる方向（180°）に、30 mm/min の速度で引き上げた時の応力を測定する。

15 [実施例 1]

- 2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリルアミド 15.0 g、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン 3.5 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート 1.5 g の混合液に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.0 g (5 wt%)、ベンゾフェノン 1.0 g (5 wt%)、アクリロイルモルホリン 1.0 g (5 wt%)、メタノール 5.0 g (25 wt%) を加えて混合し、組成物を調製した。

- コロナ処理した厚さ 20 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルム（水接触角は 85 度）、コロナ処理を施さない厚さ 1 mm のポリメチルメタクリレートシート（以下、「未処理の PMMA シート」と略記する。水接触角は 67 度）、
25 コロナ処理を施さない厚さ 1 mm のポリカーボネートシート（以下、「未処理の PC シート」と略記する。水接触角は 62 度）のそれぞれの表面に、ポリエステルポリウレタン系の接着剤をバーコーターで塗布し、加熱乾燥させた。次に、形成されたプライマー面に、上記の組成物をバーコーターで同様に塗

布し、加熱乾燥後、高圧水銀ランプを用いて強度 240 mW/cm^2 の紫外線を 11 秒間照射して、共重合体からなる塗膜を形成させた。

フィルム及び各シートに形成された塗膜は、均一かつ透明で、手で触っても粘着性がなく、水接触角は 12 度、フィルム及び各シートに強固に密着していた。

また、塗膜面の表面抵抗は $2.5 \times 10^{11} \Omega$ であった (23°C、湿度 55% RH)。

さらに、共重合体からなる塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを、幅 25 mm にカットし、ループタック試験、及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行った結果、両測定値とも 0 kgf/25 mm であった。

[実施例 2]

2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリルアミド 15.0 g、ジ(メタクリロイルオキシエチル)リン酸 5.0 g の混合液に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 1.0 g (5 wt %)、ベンゾフェノン 1.0 g (5 wt %)、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0 g (5 wt %)、メタノール 8.0 g を加えて混合し、組成物を調製した。

この組成物を、実施例 1 と同様に 3 種類のシート表面に塗布し、高圧水銀ランプを使って、積算光量 $1500 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射して、共重合体からなる塗膜を形成させた。

フィルム及び各シートに形成された塗膜は、実施例 1 と同様に均一かつ透明で、手で触っても粘着性がなく、水接触角は 10 度、フィルム及び各シートに強固に密着していた。

また、塗膜面の表面抵抗は $8.2 \times 10^{10} \Omega$ であった (23°C、湿度 55% RH)。

実施例 1 と同様に、共重合体からなる塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを用いたループタック試験及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行った。いずれの測定値も 0 kgf/25 mm であった。

(汚染物質 1 での実施例 1 及び実施例 2 の塗膜のセルフクリーニング試験)

外気疎水性物質の疑似物質として、モーターオイル(新日本石油, API S L 10W-30) 80.0 g と粉末活性炭(和光純薬, 試薬特級) 10.0 g からなる混合物(以下、「汚染物質1」と略記する。)を調製した。この汚染物質1を各シートの共重合体からなる塗膜の表面に約2 ml 滴下し、汚染物質1をシート表面に広げた後、直ちに160 ml / sec のシャワー水(噴出し圧力1.2 Kg f / cm²)を10秒間当て、目視にて汚染状態を判定した。試験シート表面に汚染物質1の付着がほとんどなくなっていた場合を(良)、明らかに汚染物質が付着して残っていた場合を(不良)、とした。結果を表1に示した。

- 10 (汚染物質2での実施例1及び実施例2の塗膜のセルフクリーニング試験)
- 外気疎水性物質の疑似物質として、流動パラフィン(純正化学, 試薬特級) 80.0 g と粉末活性炭(和光純薬, 試薬特級) 11.2 g からなる混合物(以下「汚染物質2」と略記する。)を調製し、同様の試験を行った。各シートの共重合体からなる塗膜の表面に汚染物質2の付着がほとんどなくなっていた場合を(良)、明らかに汚染物質が残っていた場合を(不良)、とした。
- 15 結果を表1に示した。

(実施例1及び実施例2の塗膜の曇り試験)

- 下記の各シートの共重合体からなる塗膜の表面に対して至近距離から直接息を吹きかけて、シート表面が曇らなかった場合を(良)、曇った場合を(不良)とした。結果を表1に示した。
- 20

表1

	水接触角	セルフクリーニング試験		曇り試験
		汚染物質1	汚染物質2	
実施例1のシート	12°	良	良	良
実施例2のシート	10°	良	良	良
未処理PMMAシート	67°	不良	不良	不良
未処理PCシート	62°	不良	不良	不良

[比較例 1]

2-アセトアミド-エチル-アクリレート 20.0 g に自己開裂型光ラジカル重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-フェニル-エタン-1-オン 1.0 g (5 wt %) を加えて混合し、組成物を調製した。

この組成物を用いて実施例 1 と同様に共重合体からなる塗膜を形成させた。フィルム及び各シートに形成された塗膜は、均一かつ透明な膜で、その表面は水接触角 18 度であったが、手で触ると明らかに粘着性を有していた。また、実施例 1 と同様に、塗膜が形成されたポリプロピレンフィルムを用いたルーブタック試験及び 180 度引き剥がし粘着力測定試験を行ったところ、測定値はそれぞれ 40 g f / 25 mm (ピーク値)、80 g f / 25 mm (ピーク値) であった。結果を表 2 に掲載する。

[実施例 3]

2-ヒドロキシプロピル-メタクリルアミド 16.0 g、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパン 4.0 g の混合液に、光重合開始剤としてダロキュアー 1173 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 0.06 g (0.3 wt %)、熱重合開始剤として t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート 0.06 g (0.3 wt %)、内部離型剤としてビス(5-n-ブトキシ-1, 4-ジメチル-3-オキサペンチル)リン酸 0.06 g (0.3 wt %) を加えて減圧下で混合脱泡し、組成物を調製した。

この組成物を、樹脂製の粘着テープとガラス板からなるガラスモールドに移液し、強度 150 mW / cm² の紫外線を照射して硬化させ、次いで 100 °C で 2 時間エージングした。冷却後、ガラスモールドから離型させて得られた共重合体は、均一かつ透明な成形体であった。樹脂表面は手で触っても粘着性がなく、水接触角は 24 度であった。結果を表 2 に掲載する。

[実施例 4 ~ 25、実施例 27 ~ 60 及び比較例 2 ~ 3]

実施例 3 と同様に、表 2 に記載のモノマーを用いて調製した共重合体

からなる成型体を製造した。結果を表 2 に掲載する。

[実施例 26]

5 先ず、ガラス板にイソシアナート系プライマーを塗布し、120℃で30分間加熱乾燥した。次に、2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリルアミド 6.7 g、サイクロマー P / 品番 ACA-200M (固形分 48.3 wt %、ダイセル化学工業社製) 6.8 g、光重合開始剤としてエサキューア KTO / 46 (ランベルティー社製) 0.5 g (5.0 wt %)、重合促進剤として N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 0.5 g (5 wt %)、希釈溶剤としてメタノール 10.0 g を混合して得られた組成物を、プライ
10 マー処理されたガラスに塗布し (プライマー面)、再び 120℃で30分間加熱乾燥した。

最後に、冷却して取り出したガラス板に紫外線を照射して共重合体からなる塗膜を形成させた。

15 ガラス板に形成された塗膜は、実施例 1 と同様に均一かつ透明で、手で触っても粘着性がなく、水接触角は 26 ~ 47 度であった。

以下、表 2 に、実施例 1 ~ 60 および比較例 1 ~ 3 の概要をまとめる。下表において、化合物 I とは、一般式 (1) で表される化合物を示し、化合物 II-1 は、分子内に少なくとも 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物、化合物 II-2 は一般式 (19) で表される化合物を示す。

20 また、下表における化合物の略号は以下のとおりである。

化合物 I

DHPM ; 2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリルアミド

HPM ; 3-ヒドロキシプロピルメタクリルアミド

HEMAM ; 2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド

25 BHM ; ビス (2-ヒドロキシエチル) メタクリルアミド

BHAM ; ビス (2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド

HMA ; N-メチロールアクリルアミド

化合物 II - 1

- GDM ; 2-ヒドロキシプロピル-1, 3-ジメタクリレート
PE-3A ; ペンタエリスリトールトリアクリレート
G-201P ; 1-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシ-プロパン
- 5 P-2M ; ビス (メタクリロイルオキシエチル) リン酸
EGMA ; エチレングリコールジメタクリレート
NP-A ; ネオペンチルグリコールジアクリレート
HPP-A ; ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート
DCP-A ; ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート
- 10 3002M ; ビス [4-(6-メタクリロイルオキシ-5-ヒドロキシ-2-メチル-3-オキサヘキシル-オキシ) フェニル] -1, 1-プロパン
40EM ; 1, 10-ジメタクリロイルオキシ-2, 9-ジヒドロキシ-4, 7-ジオキサデカン
UA-306I ; ペンタエリスリトールトリアクリレート-イソホロンジイソシアナート-ウレタンプレポリマー
- 15 PE-4A ; ペンタエリスリトールテトラアクリレート
BP-4EA ; ビス [4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサペンチル-オキシ) フェニル] -1, 1-プロパン
TMP-M ; トリメチロールプロパントリメタクリレート
DPE-6A ; ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- 20 TMP-A ; トリメチロールプロパントリアクリレート
化合物 II - 2
HEMA ; 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
HEA ; 2-ヒドロキシエチルアクリレート
2-HPM ; 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート
- 25 2-HBM ; 2-ヒドロキシブチルメタクリレート
HOMS ; コハク酸-メタクリロイルオキシエチル-エステル
THFM ; テトラヒドロフルフリルメタクリレート
MMA ; メタクリル酸メチル

HOA-HH ; ヘキサヒドロフタル酸-アクリロイルオキシエチル-エステル

P-1M ; メタクリロイルオキシエチル-リン酸

その他

AEA ; 2-アセトアミドエチルアクリレート

5

表2-1

	化合物 I	化合物 II-1	化合物 II-2	共重合体の透明度値	共重合体粘着性	共重合体透明性	水接触角
実施例 1	 DHPM 15部	 GDM 3.5部 PE3A 1.5部		1.139	なし	透明	12°
実施例 2	 DHPM 15部	 P-2M 5部		0.769	なし	透明	10°
実施例 3	 HPM 16部	 GDM 4部		0.369	なし	透明	24°
実施例 4	 HPM 16部	 EGMA 4部		1.287	なし	透明	24°
実施例 5	 DHPM 8.0部 HPM 8.0部 HEMAM 6.0部	 DPE-6A 6.0部		0.957	なし	透明	23°
比較例 1	 AEA 20部				有り	透明	18°
比較例 2		 EGMA 4部	 HEMA 16部		なし	透明	46°
比較例 3		 GDM 4部	 HEMA 16部		なし	透明	37°

表2-2

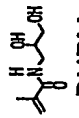
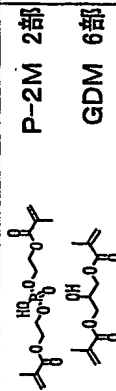
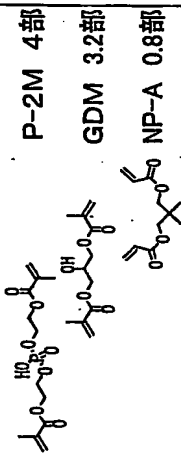
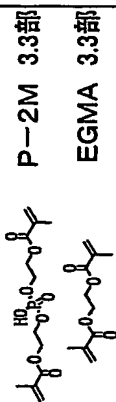
	化合物 I	化合物 II -1	化合物 II -2	共重合体の透 明度値	共重合体 粘着性	共重合体 透明性	水接触角
実施例6	 DHPM 12部	 P-2M 2部 GDM 6部		0.800	なし	透明	16°
実施例7	"	 P-2M 4部 GDM 3.2部 NP-A 0.8部		0.621	なし	透明	20°
実施例8	"	 P-2M 3.3部 EGMA 3.3部		-0.149	なし	白濁	9°

表2-3

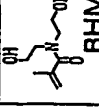
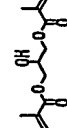
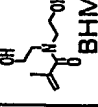
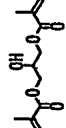
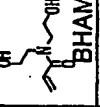
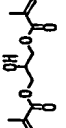
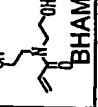
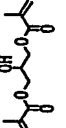
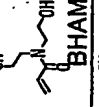
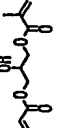
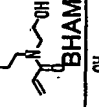
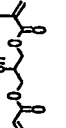


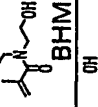
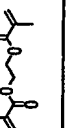
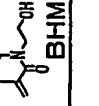
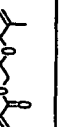
	化合物 I	化合物 II-1	化合物 II-2	共重合体の透明度値	共重合体粘着性	共重合体透明性	水接触角
実施例 9	 BHM 8.0部	 GDM 2.0部		1.034	なし	透明	10°
実施例 10	 BHM 6.5部	 GDM 3.5部		0.850	なし	透明	20°
実施例 11	 BHAM 5.0部	 GDM 5.0部		0.729	なし	透明	22°
実施例 12	 BHAM 4.0部	 GDM 6.0部		0.606	なし	透明	29°
実施例 13	 BHAM 7.5部	 G-201P 2.5部		1.095	なし	透明	23°
実施例 14	 BHAM 5.5部	 G-201P 4.5部		0.850	なし	透明	34°
実施例 15	 BHAM 4.0部	 G-201P 6.0部		0.666	なし	透明	36°
実施例 16	 BHM 8.0部	 EGMA 2.0部		-0.072	なし	白濁	10°
実施例 17	 BHM 5.0部	 EGMA 5.0部		-0.440	なし	白濁	10°

表2-4

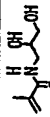
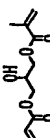
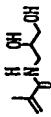
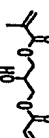
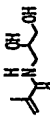
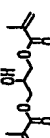
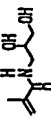

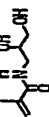

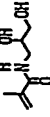
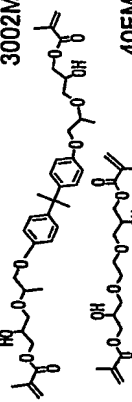
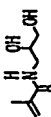
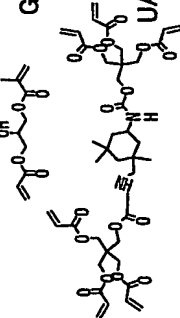
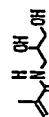
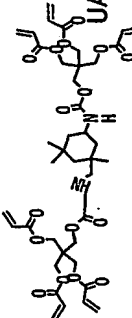
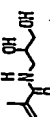
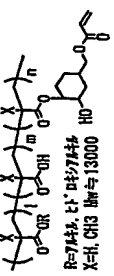
	化合物 I	化合物 II-1	化合物 II-2	共重合体の透明度値	共重合体の粘性	共重合体の透明性	水接触角
実施例 18	 DHPM 5.0部	 G-201P 5.0部		0.809	なし	透明	18°
実施例 19	 DHPM 4.0部	 G-201P 6.0部		0.686	なし	透明	21°
実施例 20	 DHPM 8.0部	 GDM 2.0部		1.118	なし	透明	10°
実施例 21	 DHPM 6.0部	 GDM 4.0部		0.873	なし	透明	10°
実施例 22	 DHPM 5.0部	 GDM 5.0部		0.750	なし	透明	10°
実施例 23	 DHPM 12部	 3002M 3部 40EM 5部		1.151	なし	透明	35°
実施例 24	 DHPM 4.0部	 G-201P 5.0部 UA-306i 1.0部		0.399	なし	透明	37°
実施例 25	 DHPM 5.0部	 UA-306i 5.0部		-0.913	なし	白濁	8°
実施例 26	 DHPM 6.7部	 サイコロマ-P 3.3部		1.828	なし	透明	26~47°

表2-5

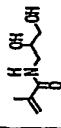
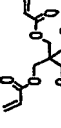
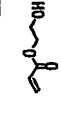
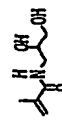
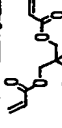
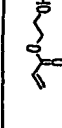
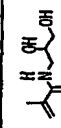
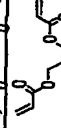
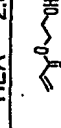
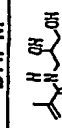
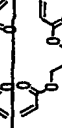
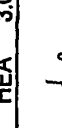
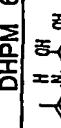



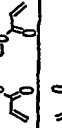


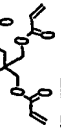

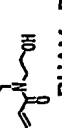
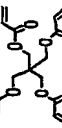

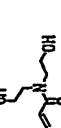
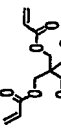
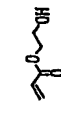

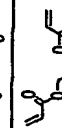
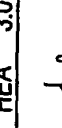
	化合物 I	化合物 II-1	化合物 II-2	共重合体の透明度値	共重合体粘着性	共重合体透明性	水接触角
実施例 27	 DHPM 6.0部	 PE-4A 2.0部	 HEA 2.0部	1.209	なし	透明	11°
実施例 28	 DHPM 5.0部	 PE-4A 2.5部	 HEA 2.5部	1.101	なし	透明	12°
実施例 29	 DHPM 4.0部	 PE-4A 3.0部	 HEA 3.0部	0.994	なし	透明	19°
実施例 30	 DHPM 6.0部	 PE-4A 2.0部	 HEMA 2.0部	1.356	なし	透明	21°
実施例 31	 DHPM 4.0部	 PE-4A 3.0部	 HEMA 3.0部	1.141	なし	透明	22°
実施例 32	 BHAM 6.0部	 PE-4A 2.0部	 HEA 2.0部	0.981	なし	透明	22°
実施例 33	 BHAM 5.0部	 PE-4A 2.5部	 HEA 2.5部	0.874	なし	透明	23°
実施例 34	 BHAM 4.0部	 PE-4A 3.0部	 HEA 3.0部	0.766	なし	透明	38°
実施例 35	 BHAM 5.0部	 PE-4A 2.5部	 HEMA 2.5部	1.228	なし	透明	33°
実施例 36	 BHAM 4.0部	 PE-4A 3.0部	 HEMA 3.0部	1.120	なし	透明	36°

表2-6

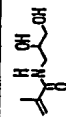
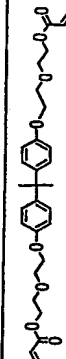

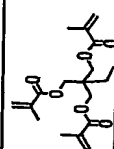
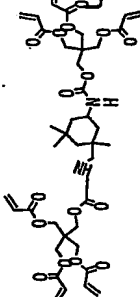
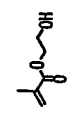
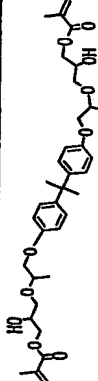
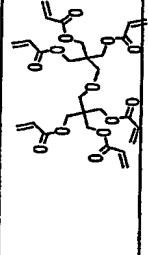
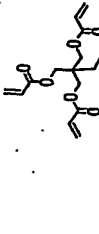
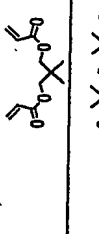

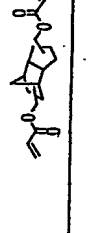
	化合物 I	化合物 II-1	化合物 II-2	共重合体の透明度値	共重合体 粘性	共重合体 透明性	水接触角
実施例 37	 DHPM 4.0部	 BP-4EA 2.0部	 HEMA 4.0部	0.217	なし	透明	27°
実施例 38	"	 TMP-M 3.0部	"	0.728	なし	透明	27°
実施例 39	"	 UA-306I 3.0部	 HEMA 3.0部	0.595	なし	透明	26°
実施例 40	"	 3002M 3.0部	"	1.930	なし	透明	42°
実施例 41	"	 DPE-6A 3.0部	"	1.142	なし	透明	21°
実施例 42	"	 TMP-A 3.0部	"	0.953	なし	透明	33°
実施例 43	"	 NPA 3.0部	"	1.179	なし	透明	22°
実施例 44	"	 HPP-A 3.0部	"	0.974	なし	透明	34°
実施例 45	"	 DCP-A 3.0部	"	0.558	なし	透明	25°

表2-7

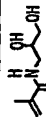
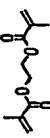
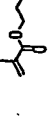
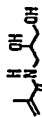
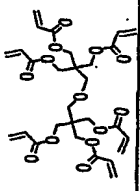
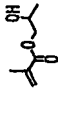
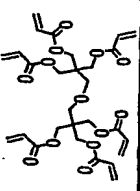
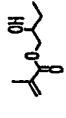

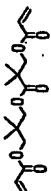


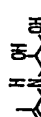
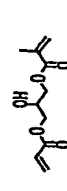
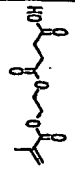


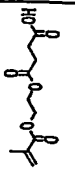
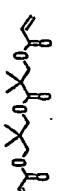
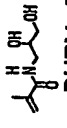
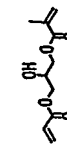
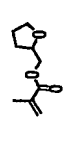
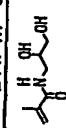
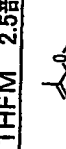
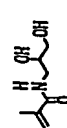
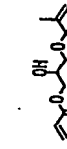

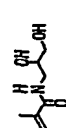


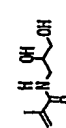

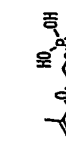

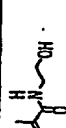
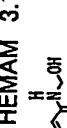
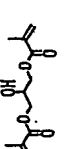
	化合物 I	化合物 II -1	化合物 II -2	共重合体の透 明度値	共重合体 粘着性	共重合体 透明性	水接触角
実施例 46	 DHPM 5.0部	 EGMA 2.0部	 HEMA 3.0部	1.275	なし	透明	13°
実施例 47	 DHPM 5.0部	 DPE-6A 2.5部	 2-HPM 2.5部	1.316	なし	透明	30°
実施例 48	"	 DPE-6A 2.5部	 2-HBM 2.5部	0.870	なし	透明	34°
実施例 49	 DHPM 3.3部	 HPP-A 3.3部	 2-HPM 3.3部	0.970	なし	透明	45°
実施例 50	"	 DCP-A 3.3部	"	0.554	なし	透明	42°
実施例 51	 DHPM 4.0部	 G-201P 3.0部	 HOMS 3.0部	1.513	なし	透明	21°
実施例 52	 DHPM 3.3部	 EGMA 3.3部	 HOMS 3.3部	0.277	なし	透明	31°
実施例 53	"	 HPP-A 3.3部	"	0.099	なし	白濁	18°

表2-8

	化合物 I	化合物 II - 1	化合物 II - 2	共重合体の透 明度値	共重合体 粘着性	共重合体 透明性	水接触角
実施例 54	 DHPM 5.0部	 G-201P 2.5部	 THFM 2.5部	0.657	なし	透明	40°
実施例 55	 DHPM 5.0部	"	 MMA 2.5部	0.578	なし	透明	40°
実施例 56	 DHPM 4.0部	 G-201P 3.0部	 HOA-HH 3.0部	1.543	なし	透明	34°
実施例 57	 DHPM 3.3部	 EGMA 3.3部	 HOA-HH 3.3部	0.307	なし	透明	40°
実施例 58	 DHPM 4.0部	 DPE-6A 3.0部	 P-1M 3.0部	0.807	なし	透明	6°
実施例 59	"	"	 マタクリル酸 3.0部	0.506	なし	透明	37°
実施例 60	 HEMAM 3.1部  HMA 0.8部	 GDM 6.1部		0.572	なし	透明	23°

後述する実施例 61～70 および比較例 4～11 で得られた積層フィルムの
水接触角の測定および汚染性試験は以下の方法で実施した。

(1) 水接触角

接触角測定器 (Kyowa Interface Science 社製、FACE CA-W) を用
5 いて、精製水 (正起薬品工業社 (株) 製) を積層フィルムの重合体層面に 0.2 ml の水滴を落下させ、30 秒後の接触角を測定した。

なお、カバーフィルム自体の水接触角も同様に、測定した。

(2) 汚染性試験

<汚染物質の作製>

10 エンジンオイル (ヤマハ発動機 (株) 製 商品名 2 サイクルオイル オート
ルーフスーパーオイル 50 g に、カーボンブラック (三菱化成 (株) 製カーボ
ンブラック #40) を 0.5 g 混合攪拌して汚染物質を用意した。

<被試験フィルムの設置>

15 積層フィルムから 15 cm × 15 cm の被試験フィルムを切出し、60 度に傾
斜させたスチール板に貼り付けた。

<汚染物質の塗布>

2 cc のポリスポイトを用いて被試験フィルムの上端に 1 滴ずつ幅方向に
ずらしながら汚染物質を 7 滴滴下し、汚染物質が被試験フィルムの下端付近
に到達するまで放置した。

20 <汚染物質の洗浄>

汚染物質を滴下した被試験フィルムに、23℃の水道水を入れた霧吹き器
(Canyon 社製、Model T-7500) に、被試験フィルムから 15 cm の距離
をおき、汚れの上端をめがけて幅方向に満遍なく 10 回吹き付け 2 分間放置
し、この操作を 5 回繰り返した後、汚染物質の付着状態を次のような点数で
25 評価した。

5 : 汚染物質の付着が見られない。

4 : 僅かに汚染物質の付着が見られる。

3 : 部分的に汚染物質の付着が見られる。

2 : 被試験フィルムの半分に汚染物質の付着が見られる。

1 : 全面に汚染物質の付着が見られる。

<繰返し試験>

汚染物質の塗布および洗浄を同じサンプルについて、3回繰返し、1回
5 目と3回目について汚染物質の付着状態を評価した。なお、繰返し間は、
洗浄により付着した水滴を除去し、ドライヤーで積層フィルムの表面を乾燥
した。

[実施例 61 ~ 66]

片面にコロナ処理を施した厚さ $100\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフ
10 タレートフィルム (ユニチカ (株) 製 : エンブレット SA) からなる基材フィ
ルムのコロナ処理面に、アンカー剤 (三井武田ケミカル (株) 製 : 商品名 タ
ケラック A-310 : タケネート D110N = 3 : 2 で混合し、酢酸エチルで
希釈した液) を塗布乾燥して $0.2\text{g}/\text{m}^2$ の被膜を積層した後、塗膜形成
15 用組成物として表 3 のように配合した液を、メイヤーバーで $3.6\text{g}/\text{m}^2$
塗布した。その後、塗布面を下記および表 3 に示すカバーフィルムで空気が入らないように被覆し、カバーフィルム面を上にしてフィルムをステンレス
板に固定した。それを UV 照射装置 (アイグラフィック社製 EYE GR
ANDAGE 型式 ECS 301G1) を用いて、UV 強度 $240\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $340\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件でカバーフィルム面に UV を照射して
20 組成物層を共重合させた後、 40°C のオーブン中で 1 日エージングを行い、
次いで、カバーフィルムを剥離して積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムの評価結果を表 3 に示す。

なお、表 3 及び表 4 に記載した単量体などの化合物の内容は、次の通りである。

25 化合物 1 : N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-メタクリルアミド

化合物 2 : 1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-
プロパン

化合物 3 : N-メチロールアクリルアミド

開始剤：ランベルティー社製 商品名 エサキュア K T O 4 6 (オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパンと、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン及び 4-メチルベンゾフェノンの混合物と、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドとの混合物)

5 促進剤：N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

また表 3 及び表 4 に記載したカバーフィルム A、B、E 及び F の内容ならびに塗膜形成用組成物層との接触面は、次の通りである。

A：ポリビニルアルコール積層二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ（株）製 商品名 A-O P B H 厚さ $20\mu\text{m}$ 、ポリビニルアルコール層の厚さ $1.3\mu\text{m}$ ）、ポリビニルアルコール塗布面

B：二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム（日本合成化学（株）製 商品名 ボブロン $14\mu\text{m}$ ）

E：実施例 6 1 で作製した防汚フィルム、共重合体層面

F：実施例 6 4 で作製した防汚フィルム、共重合体層面

15 〔比較例 4～7〕

実施例 6 1 で用いたカバーフィルムに代えて、下記記載のカバーフィルムを用いて、実施例 6 1 と同様の方法で防汚フィルムを作製した。評価結果を表 3 に示す。

また表 3 及び表 4 に記載したカバーフィルム C および D の内容ならびに塗膜形成用組成物層との接触面は次の通りである。

C：二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ユニチカ（株）製 商品名 エンブレット P E T $12\mu\text{m}$ ）、非コロナ処理面

D：二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東セロ（株）製 商品名 O P M - 1 $20\mu\text{m}$ ）、非コロナ処理面

25 〔参考例 1〕

防汚層に酸化チタンを含有する市販の防汚フィルム（商品名；ハイドロテクトウィンドウフィルム、東陶機器株式会社製）の親水面を日光に 13 時間曝した後、前記記載の方法で、親水面の水接触角の測定及び汚染性試験を行

った。評価結果を表 3 に示す。

[実施例 67 ~ 70]

- 片面にコロナ処理を施した厚さ $100\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフ
タレートフィルム (ユニチカ (株) 製: エンブレット SA) からなる基材フィ
5 ルムのコロナ処理面に、アンカー剤 (三井武田ケミカル (株) 製: 商品名 タ
ケラック A-310: タケネート D110N=3:2 で混合し、酢酸エチルで
希釈した液) を塗布乾燥して $0.2\text{g}/\text{m}^2$ の被膜を積層した後、塗膜形成用
組成物として表 4 のように配合しさらにメタノールで希釈して 70 重量%と
した液を、メイヤーバーで組成物成分が $3.6\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、
10 温度 80°C に設定した熱風乾燥器で 30 秒間乾燥を行った。その後、塗布面
を表 4 に示すカバーフィルムで空気が入らないように被覆し、カバーフィル
ム面を上にしてフィルムをステンレス板に固定した。それを UV 照射装置 (ア
イグラフィック社製 EYE GRANDAGE 型式 ECS 301G
1) を用いて、UV 強度 $240\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $340\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件
15 でカバーフィルム面に UV を照射して組成物層を共重合させた後、 40°C の
オープン中で 1 日エージングを行い、次いで、カバーフィルムを剥離して積
層フィルムを得た。

得られた積層フィルムの評価結果を表 4 に示す。

[比較例 8 ~ 11]

- 20 実施例 67 で用いたカバーフィルムに代えて、表 4 に記載のカバーフィル
ムを用いて、実施例 67 と同様の方法で防汚フィルムを作製した。評価結果
を表 4 に示す。

なお、下表における重合体層 (架橋被膜) の水接触角の欄の水洗後の数値
は、重合体層の表面を 23°C の水で 30 秒間洗浄し、水滴を除去した後、
25 0°C のオープンで 1 分間乾燥した後の重合体層の水接触角である。

表 3

	防汚塗材の配合比率				カバーフィルム		架橋被膜		汚染性試験	
	化合物1	化合物2	開始剤	促進剤	種類	水接触角	水洗前	水洗後	1回目	3回目
実施例 61	20部	80部	1部	5部	A	24	26	32	5	4
実施例 62	20部	80部	1部	5部	B	41	28	37	4	4
実施例 63	40部	60部	1部	5部	A	24	23	31	5	4
実施例 64	40部	60部	1部	5部	B	41	25	34	5	4
実施例 65	20部	80部	1部	5部	E	26	34	43	4	3
実施例 66	40部	60部	1部	5部	F	28	23	33	4	3
比較例 4	20部	80部	1部	5部	C	64	56	63	1	1
比較例 5	20部	80部	1部	5部	D	104	86	85	1	1
比較例 6	40部	60部	1部	5部	C	64	49	59	1	1
比較例 7	40部	60部	1部	5部	D	104	73	82	1	1
参考例1	—	—	—	—	—	—	4	—	2	2

表 4

	防汚塗材の配合比率				カバーフィルム		架橋被膜		汚染性試験	
	化合物3	化合物2	開始剤	促進剤	種類	水接触角	水洗前	水洗後	1回目	3回目
実施例 67	20部	80部	1部	5部	A	24	33	35	5	4
実施例 68	20部	80部	1部	5部	B	41	33	39	5	4
実施例 69	40部	60部	1部	5部	A	24	26	28	5	4
実施例 70	40部	60部	1部	5部	B	41	25	27	5	4
比較例 8	20部	80部	1部	5部	C	64	60	63	1	1
比較例 9	20部	80部	1部	5部	D	104	101	101	2	2
比較例 10	40部	60部	1部	5部	C	64	46	50	1	1
比較例 11	40部	60部	1部	5部	D	104	98	105	2	2

[実施例 7 1]

実施例 6 3 で得られた積層フィルムの防曇性を以下の方法で評価した。

- 温度 23℃ の室内にて 500 ml のビーカーに 35℃ の水を 300 ml 入れ、その上に積層フィルムの重合体層を下面にしてビーカーの上部を被覆・
5 密閉した後、30 秒及び 60 秒後の曇り度合いを観察した結果、30 秒後では、重合体層は曇らず、60 秒は重合体層の一部に細かい水滴が付着してやや不透明になった。

- なお、PET フィルム（帝人テトロンフィルム HB 3、厚み 50 μ）を同様な方法で評価したところ、30 秒後では細かい水滴が付着してやや不透明
10 になり、60 秒後では細かい水滴が全面に付着して不透明になることから、実施例 6 3 で得られた積層フィルムは防曇性を有することが明らかである。

[実施例 7 2]

実施例 6 3 で得られた積層フィルムの帯電防止性を以下の方法で評価した。

- 積層フィルムを温度 35℃、相対湿度 80% の条件で 12 時間調湿後、温
15 度 23℃、相対湿度 50% の環境下に 2 時間放置した。その後、アドバンテ
スト社製 デジタル超高抵抗／微少電流計 R 8 3 4 0 A／R 1 2 7 0 4 を用
い、同条件下で J I S - K 6 9 1 1 に準じて積層フィルムの重合体層の表面
固有抵抗測定をした。その結果、積層フィルムの重合体層の表面固有抵抗は
10¹² Ω であった。

- 20 なお、PET フィルム（帝人テトロンフィルム HB 3、厚み 50 μ）を同様に測定したところ、その表面固有抵抗は 10¹⁵ Ω であり、実施例 6 3 で得られた積層フィルムは帯電防止性を有することは明らかである。

25

産業上の利用可能性

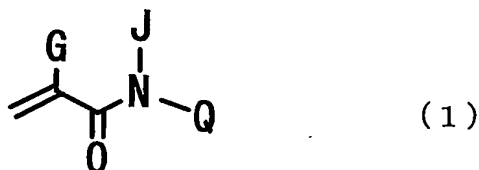
本発明にかかる防汚材料は、防汚性能及び防曇性能を必要とする材料、例えば、建築材料、光学材料、電化製品の材料もしくは当該材料の被覆材等として、また塗料としても有用であり、さらに、本発明にかかる積層フィルム

からなる防汚フィルムは、看板、広告、案内板等の案内板、鉄道、道路等の標識、建物の外壁、窓ガラス、農業用被覆材、テント等の被覆材料として有用である。

請求の範囲

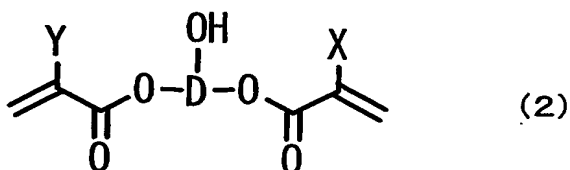
1. 一般式 (1)

5



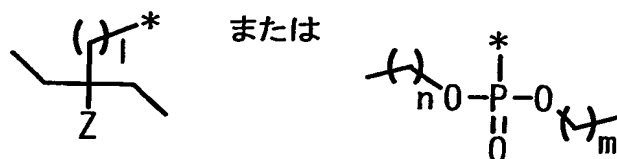
(式中、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせが同時に、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基とメチル基となる場合を除く。)で表される化合物と分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物とを含む組成物を共重合して得られる共重合体からなる防汚材料。

2. 請求の範囲1記載の分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が、下記の一般式(2)～一般式(5)で表される化合物から選択されるいずれかの化合物である請求の範囲1記載の防汚材料。



(式中、X、Yは、独立して水素原子又はメチル基を表し、Dは、

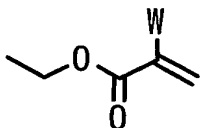
25



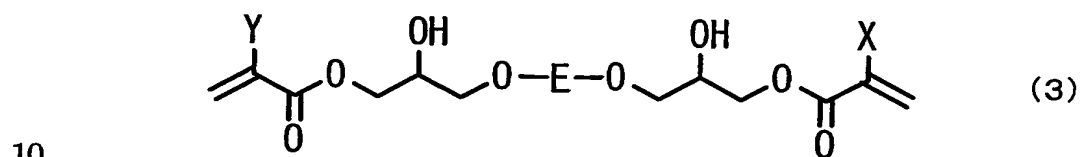
を表す。

l は 0 又は 1 を表し、n, m は独立して 1 ~ 6 の整数を表す。

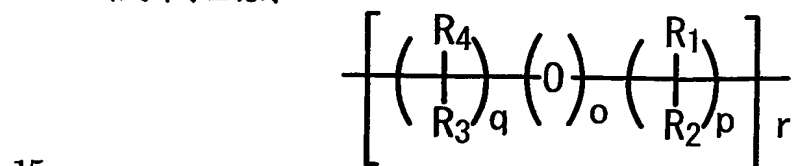
Z は水素原子又は



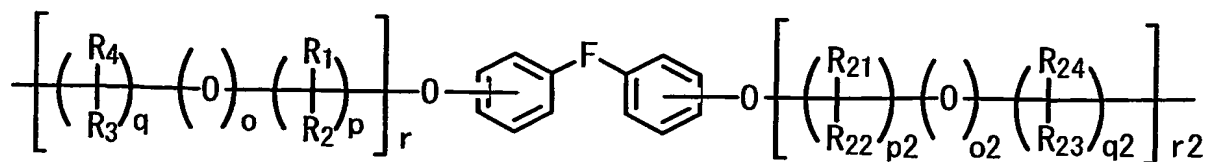
- 5 を表し、W は水素原子又はメチル基を表す。* は水酸基と結合する結合手を表わす。)



(式中、E は、

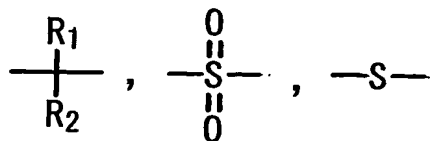


または

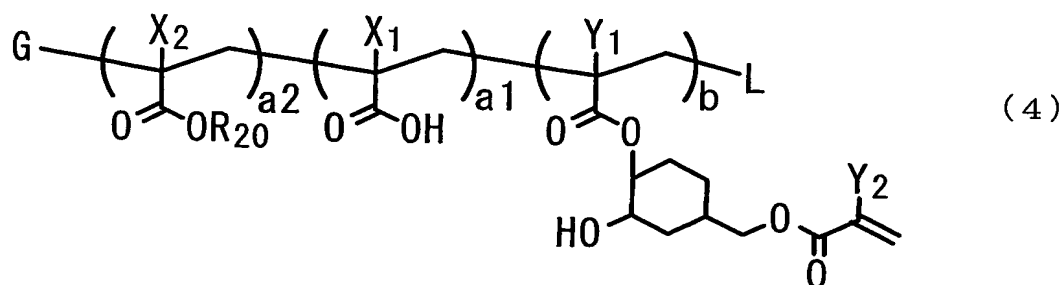


を表し、

F は、

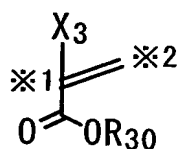


から任意に選ばれる 1 種を表す。R₁～R₄, R₂₁～R₂₄は独立して水素原子、メチル基、又は水酸基を表す。o, o₂は 0 又は 1、p, q, r, p₂, q₂, r₂は独立して 1～3 の整数を表す。)

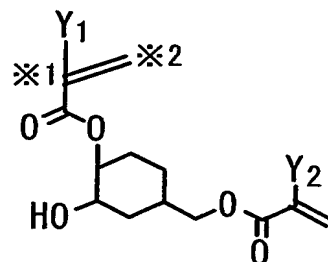


5

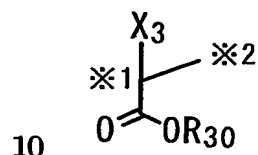
(式中、Gは



または

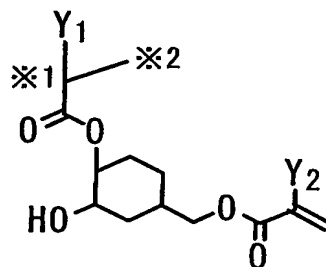


を表し、Lは



10

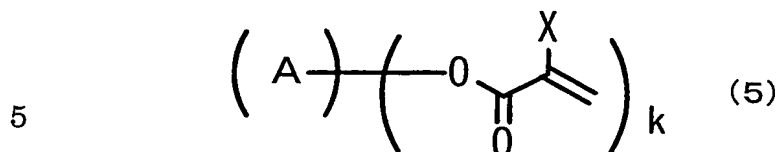
または



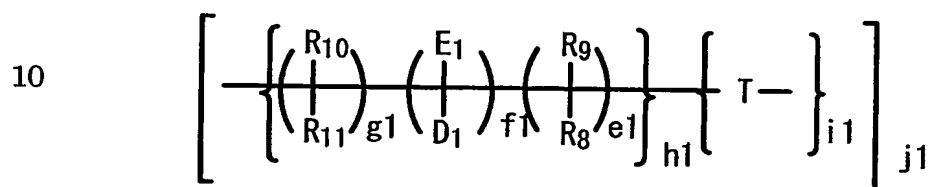
を表す。X₁、X₂、X₃、Y₁、及びY₂は、独立して水素原子又はメチル基を表し、R₂₀及びR₃₀は、独立して水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基を表す。a₁、a₂及びbは独立して

15 1～1000の整数を表す。尚、※1及び※2は、上記一般式(4)で表される化合物におけるG及びLを除く残基と結合を形成することができる結合

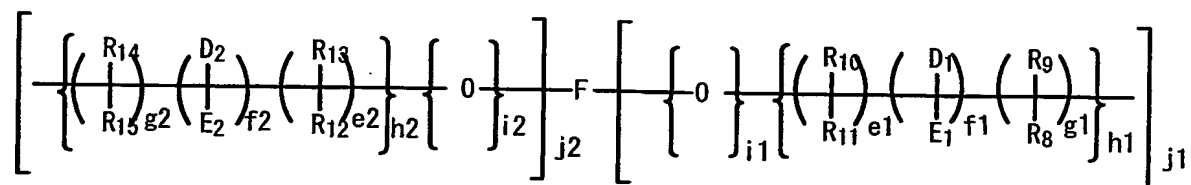
位置を表す。)



(式中、Aは、



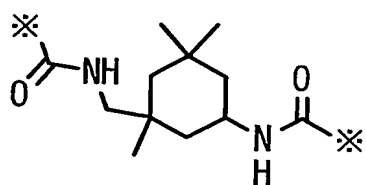
または



- 15 D_1 、 D_2 、 E_1 、 E_2 は独立して、水素原子、メチル基、エチル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、または(メタ)アクリロイルオキシメチル基を表す。 $R_8 \sim R_{15}$ は独立して水素原子、メチル基を表す。 e_1 、 e_2 、 g_1 、 g_2 、 i_1 、 i_2 は独立して0～2の整数を表し、 f_1 、 f_2 、 h_1 、 h_2 、 j_1 、 j_2 は独立して1～4の整数を表す。 X は水素原子またはメチルを表し、 k
- 20 は2～6の整数を表す。

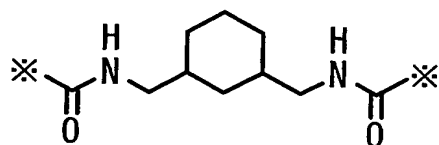
Tは、酸素原子及びエステル結合から選択される。

Fは、酸素原子、エステル結合、及び次の一般式(6)ないし一般式(18)から選択される基を表す。



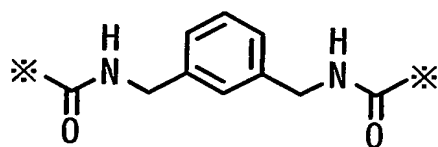
(6)

5

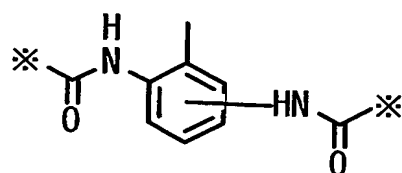


(7)

10

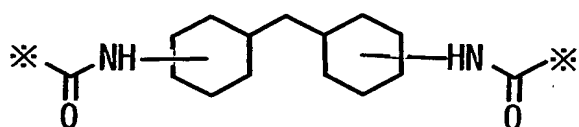


(8)



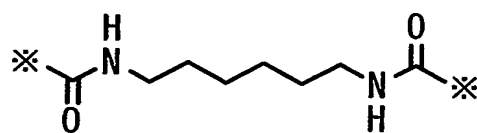
(9)

15



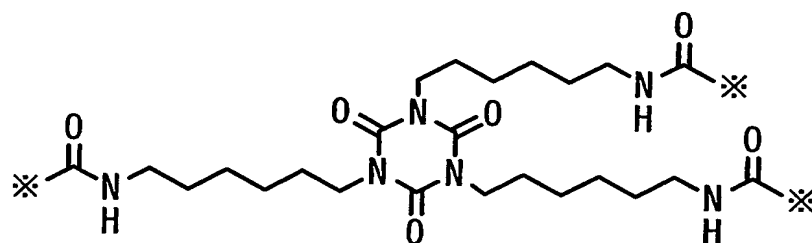
(10)

20



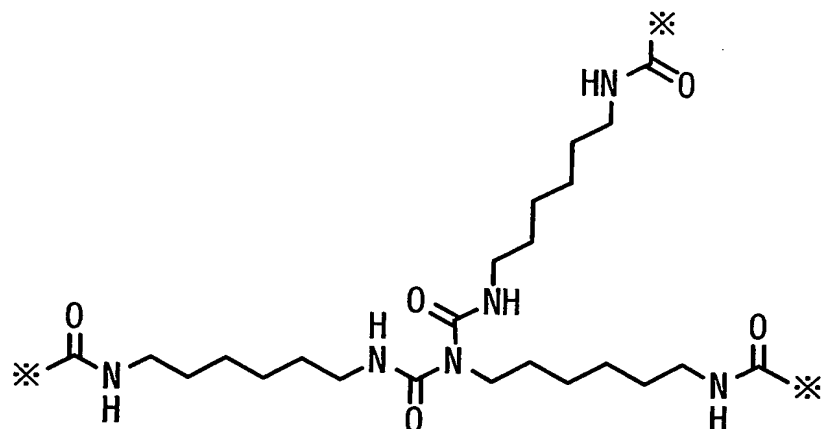
(11)

25



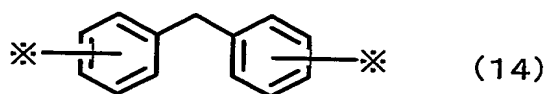
(12)

5

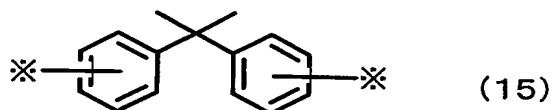


(13)

10

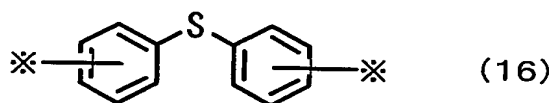


(14)



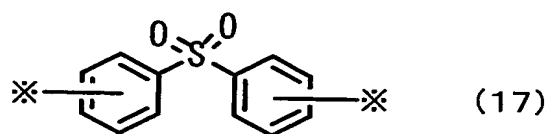
(15)

15

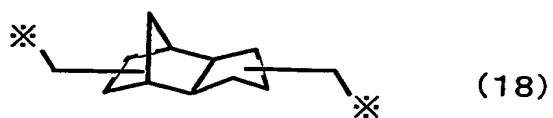


(16)

20



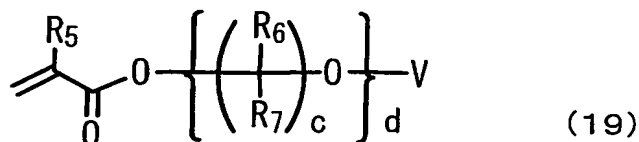
(17)



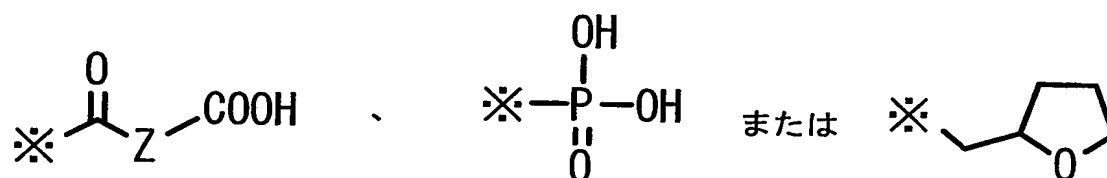
(18)

25 ※は結合手を表わす。)

3. 請求の範囲 1 に記載の組成物に、さらに下記一般式 (19) で表される化合物を含む組成物を共重合して得られる共重合体からなる防汚材料。



- 5 (式中、 R_5 は水素原子またはメチル基を表し、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはエチル基を表す。 c は2～6の整数を表し、 d は0～3の整数を表す。 V は水素原子、メチル基、又は



- 10 を表し、 Z は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数4～10のシクロアルキレン基、またはフェニレン基を表す。※は酸素原子と結合する結合手を表わす。)

4. 請求の範囲2記載の組成物を共重合して得られる共重合体の透明度値が
15 0.1～5.0である請求の範囲2記載の防汚材料。

5. 請求の範囲3記載の組成物を共重合して得られる共重合体の透明度値が
0.1～5.0である請求の範囲3記載の防汚材料。

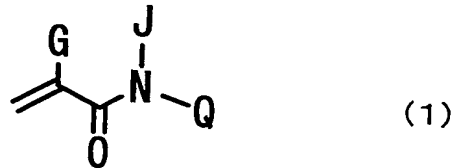
- 20 6. 請求の範囲2記載の組成物を共重合して得られる共重合体。

7. 請求の範囲3記載の組成物を共重合して得られる共重合体。

8. 基材フィルムの片面に、一般式(1)で表される化合物と、分子内に
25 少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクロイルオキシ基を有

する化合物との共重合体からなる、水接触角が45度以下の重合体層が形成されてなることを特徴とする積層フィルム；

5



(式中、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせが同時に、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基とメチル基となる場合を除く。)

9. 上記基材フィルムの重合体層が形成されていない面に、粘着層を有してなることを特徴とする請求の範囲8記載の積層フィルム。

10. 上記基材フィルムに積層された粘着層面に、剥離フィルムが積層されてなることを特徴とする請求の範囲9記載の積層フィルム。

20

11. 上記水接触角が45度以下の重合体層の表面に剥離可能な保護層が積層されてなることを特徴とする請求の範囲8～10の何れか1項に記載の積層フィルム。

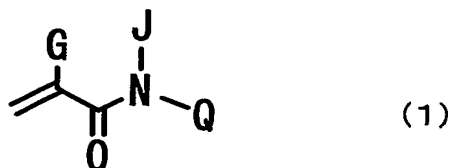
12. 上記積層フィルムが、基材フィルムの片面に、一般式(1)で表される化合物と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロキシ基を有する化合物とを含有する組成物からなる塗布層を形成した後、当該塗布層の表面に、塗布層に接する面の水接触角が55度以下

のカバーフィルムを被覆し、次いで、該塗布層に放射線を照射することにより得られうるものであることを特徴とする請求の範囲 8 記載の積層フィルム。

13. 請求の範囲 8 ~ 12 の何れか 1 項に記載の積層フィルムからなる防汚フィルム。

14. 基材フィルムの片面に、一般式 (1) で表される化合物と、分子内に少なくとも 1 個の水酸基および 2 個以上の (メタ) アクロイルオキシ基を有する化合物とを含有する組成物からなる塗布層を形成し、該塗布層の表面を、塗布層に接する面の水接触角が 55 度以下のカバーフィルムで被覆した後、放射線を照射して組成物塗布層を共重合させることを特徴とする積層フィルムの製造方法；

15



(式中、Gは水素原子またはメチル基を表し、J及びQは、独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。但し、JとQの組み合わせが同時に、水素原子と水素原子、水素原子とメチル基、メチル基とメチル基となる場合を除く。)

15. 上記カバーフィルムが、組成物塗布層と接する面にビニルアルコール系重合体からなる層を有するフィルムであることを特徴とする請求の範囲 14 記載の積層フィルムの製造方法。

16. 上記基材フィルムの他の片面に、粘着層を有することを特徴とする

請求の範囲 1 4 または 1 5 記載の積層フィルムの製造方法。

1 7. 上記粘着層面に剥離フィルムを積層してなることを特徴とする請求の範囲 1 6 記載の積層フィルムの製造方法。

5

1 8. 積層フィルムが防汚フィルムである請求の範囲 1 4 ~ 1 7 の何れか 1 項に記載の防汚フィルムの製造方法。

1 9. 請求の範囲 1 3 に記載の防汚フィルムからなる被覆材。

10

2 0. 請求の範囲 1 3 に記載の防汚フィルムが表面に配置されてなることを特徴とする防汚性部材。

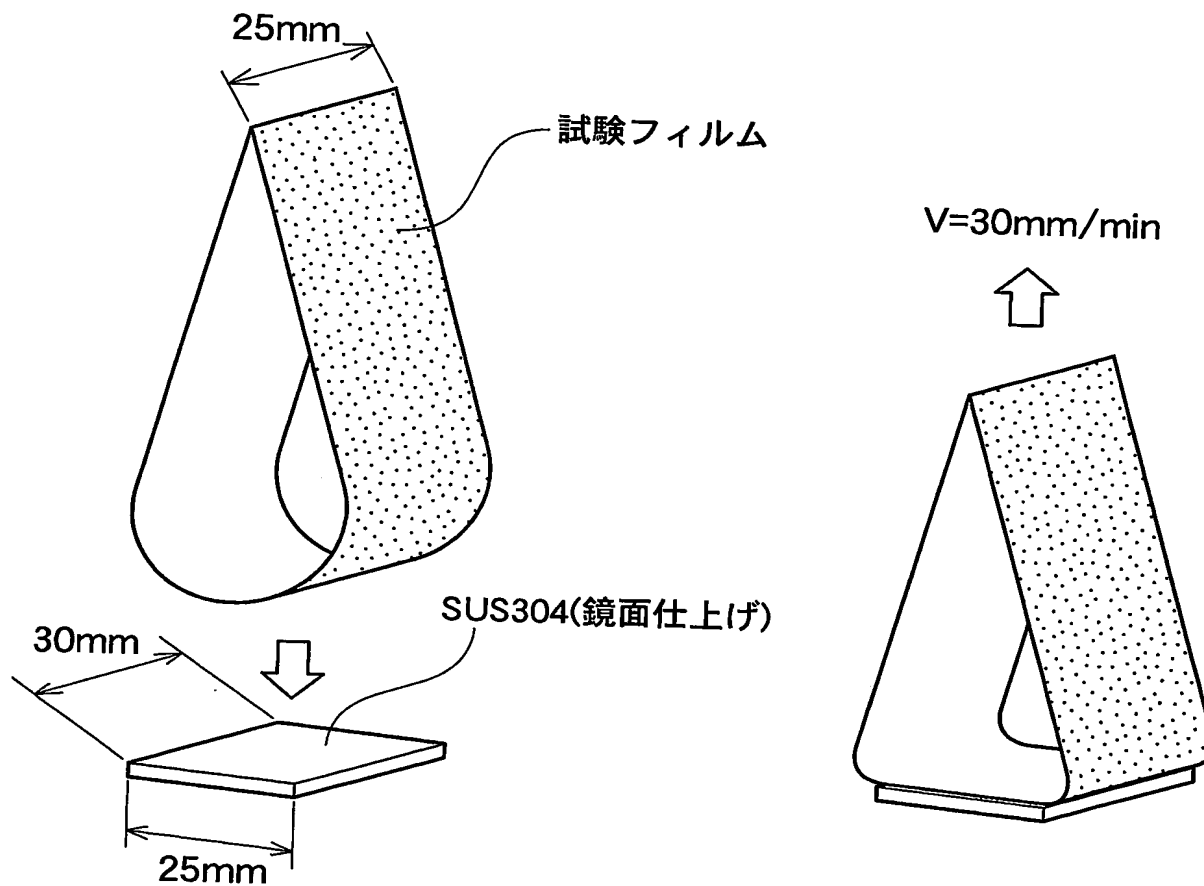
15 2 1. 請求の範囲 1 3 に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる案内板もしくは標識。

2 2. 請求の範囲 1 3 に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる外壁。

20 2 3. 請求の範囲 1 3 に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる窓ガラス。

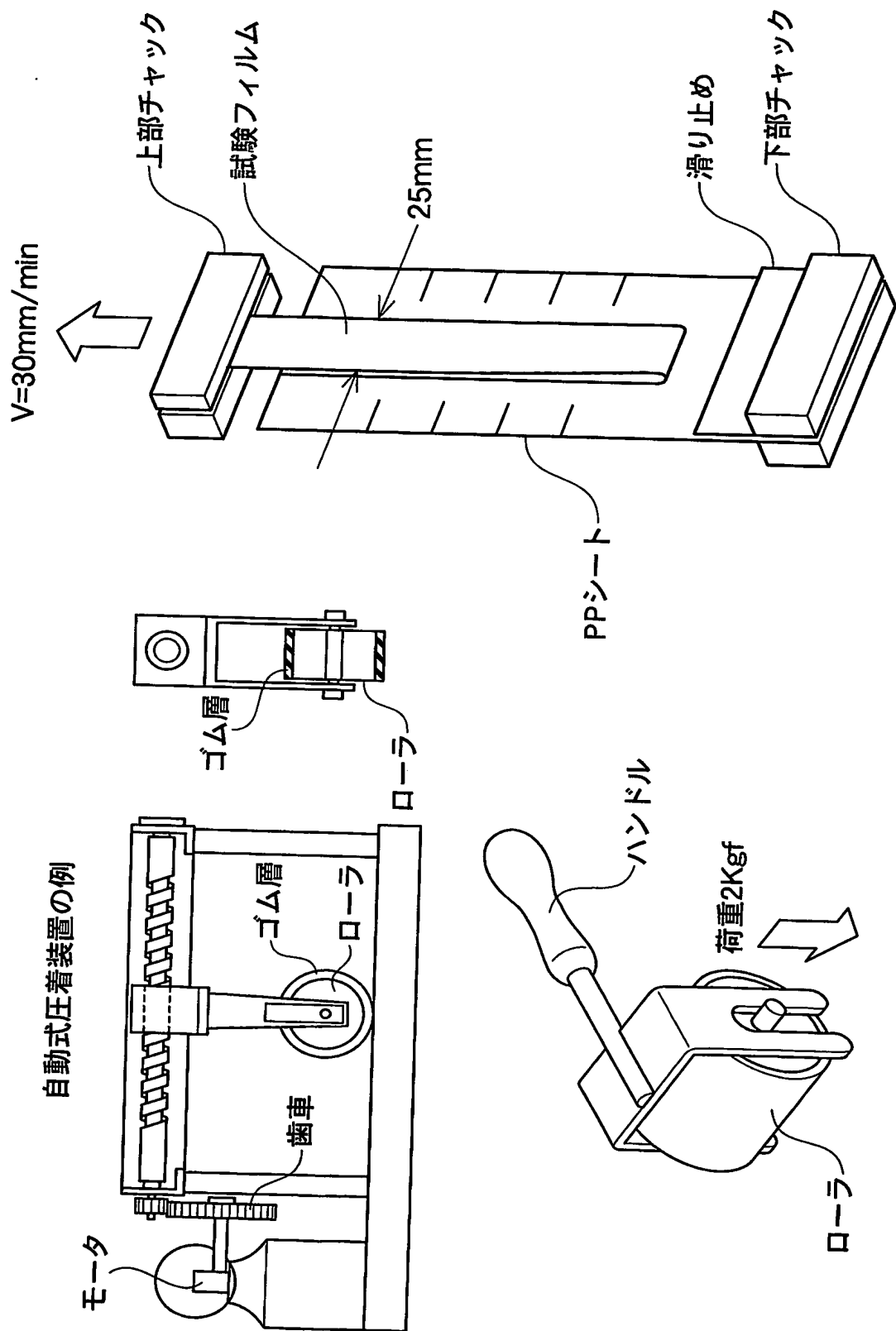


図 1



FINAT Test Method No.9
(FINAT Technical Handbook 6th edition, 2001)

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D4/02, C09D133/26, C09D5/16, C08F220/58, C08F220/28,
B32B27/30, C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D4/00-4/06, C09D5/16, C09D133/00-133/26,
C08F220/00-220/70, B32B27/30, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-183015 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims; Par. Nos. [0005], [0011]; examples (Family: none)	1-23
Y	JP 4-353570 A (Asai Bussan Kabushiki Kaisha), 08 December, 1992 (08.12.92), Claims; Par. No. [0011]; examples (Family: none)	1-23
Y	JP 63-251401 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 18 October, 1988 (18.10.88), Claims; page 6, lower right column (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
cited to establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone
special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step when the document is
means	combined with one or more other such documents, such
"P" document published prior to the international filing date but later	combination being obvious to a person skilled in the art
than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2004 (31.03.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-140109 A (Toagosei Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; Par. No. [0008]; chemical formula 1 (Family: none)	2-23
Y	JP 3-281613 A (Kuraray Co., Ltd.), 12 December, 1991 (12.12.91), Claims; page 4, lower left column to page 5, upper left column; page 5, lower left column, lines 13 to 15 (Family: none)	2-23
Y	JP 2002-201211 A (Kao Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; column 6, lines 20 to 21 (Family: none)	2-23
A	WO 01/29138 A1 (JSR Corp.), 26 April, 2001 (26.04.01), Claims & JP 2001-114831 A	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D4/02, C09D133/26, C09D5/16, C08F220/58,
C08F220/28, B32B27/30, C09K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D4/00-4/06, C09D5/16, C09D133/00-133/26,
C08F220/00-220/70, B32B27/30, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-183015 A(積水化学工業株式会社)1998. 07. 07 特許請求の範囲、段落0005, 0011、実施例 (ファミリーなし)	1-23
Y	JP 4-353570 A(浅井物産株式会社)1992. 12. 08 特許請求の範囲、段落0011、実施例 (ファミリーなし)	1-23
Y	JP 63-251401 A(大日本印刷株式会社)1988. 10. 18 特許請求の範囲、6 頁右下欄 (ファミリーなし)	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 03. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-140109 A(東亜合成株式会社)1999. 05. 25 特許請求の範囲、段落0008化1 (ファミリーなし)	2-23
Y	JP 3-281613 A(株式会社クラレ)1991. 12. 12 特許請求の範囲、4頁左下欄～5頁左上欄、5頁左下欄13～15行 (ファミリーなし)	2-23
Y	JP 2002-201211 A(花王株式会社)2002. 07. 19 特許請求の範囲、6欄20～21行 (ファミリーなし)	2-23
A	WO 01/29138 A1(ジェイエスアール株式会社)2001. 04. 26 特許請求の範囲 & JP 2001-114831 A	2